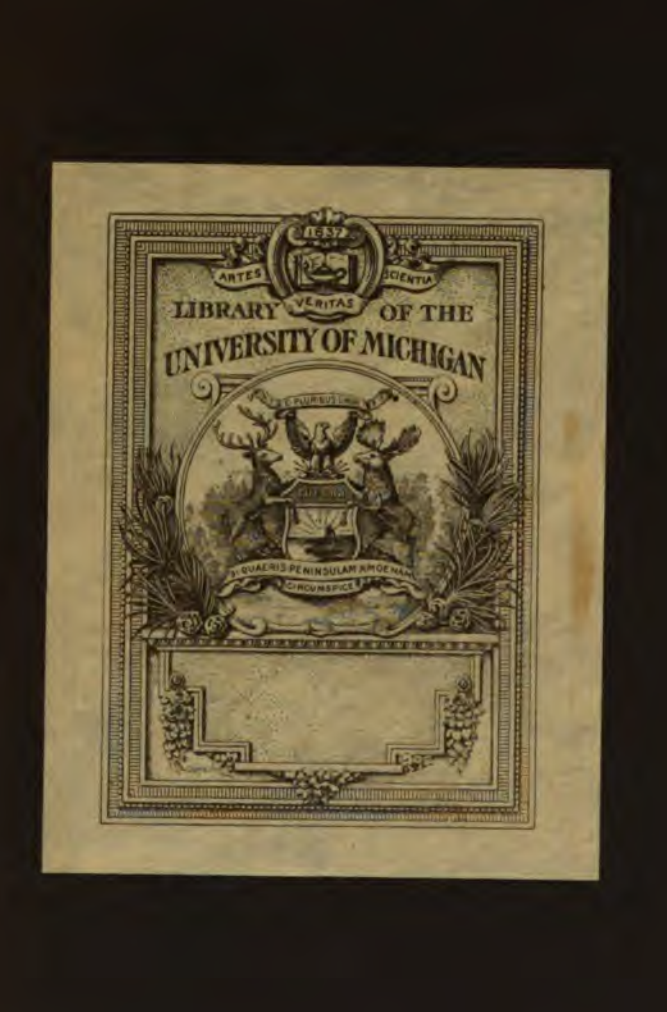
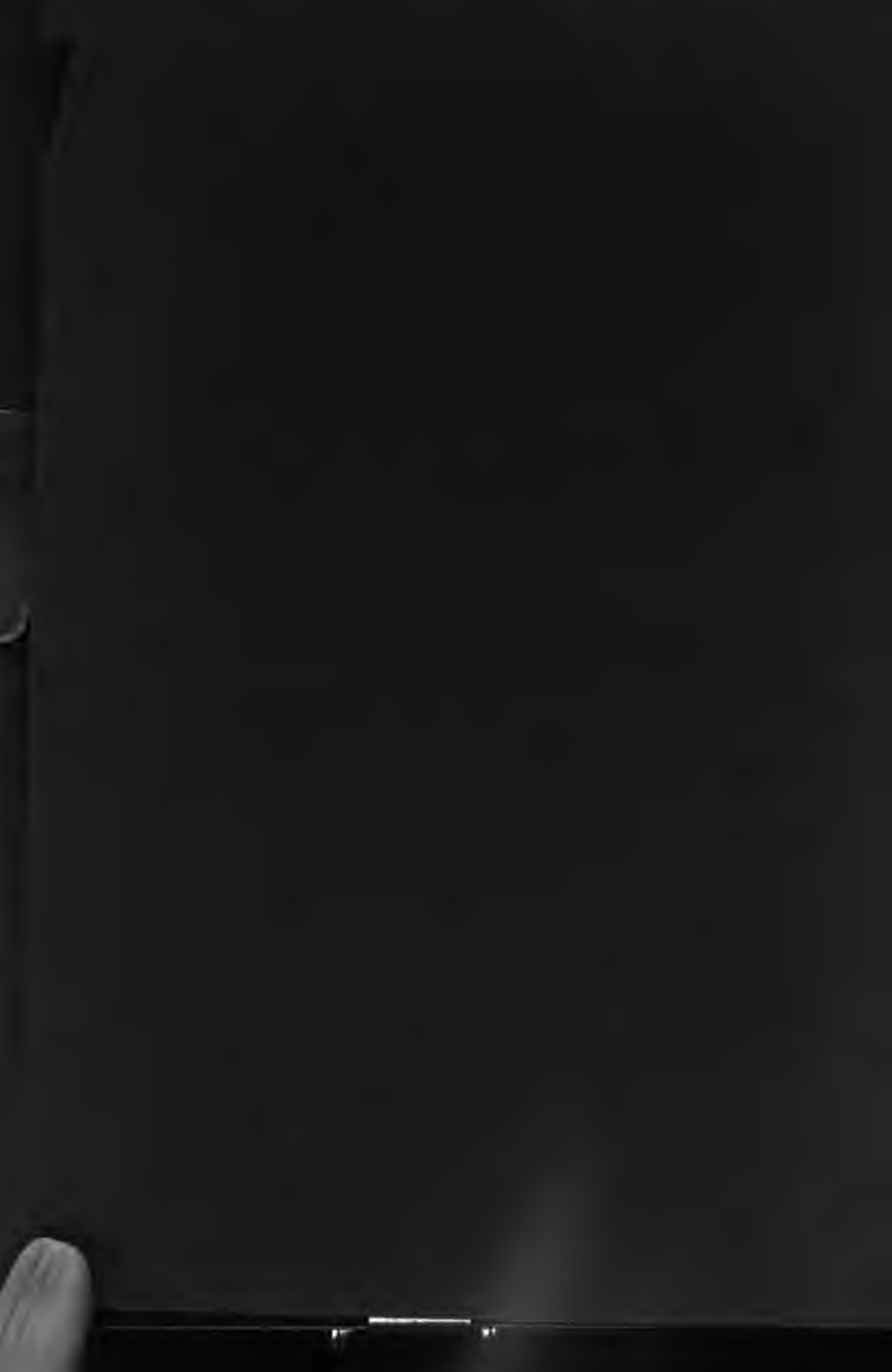
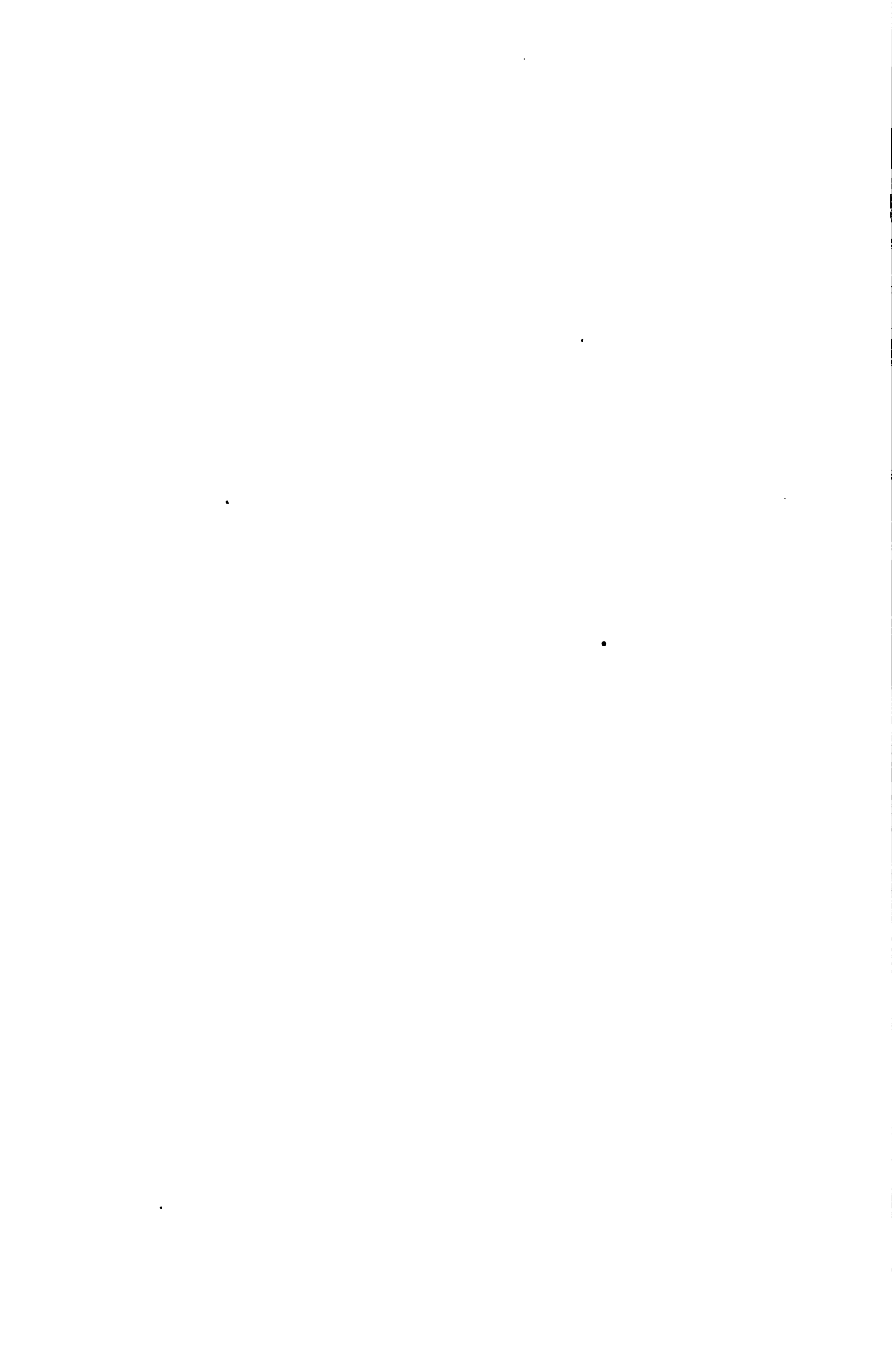

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





O. Simmersbach

Grundlagen der Koks-Chemie



Grundlagen der Koks-Chemie

Von

Professor Oskar Simmersbach
Vorstand des Eisenhüttenmännischen Instituts der Kgl. Techn. Hochschule Breslau
vormals Hüttendirektor

Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage

Mit 46 Textabbildungen und 8 Tafeln



Berlin
Verlag von Julius Springer
1914

Vorwort zur zweiten Auflage.

Vor zwanzig Jahren lag die wissenschaftliche Erforschung des Koks, des festen Rückstandes der Steinkohlendestillation, noch sehr darnieder. Im Gegensatz zu der reichen und trefflichen Spezialliteratur über die Chemie der Steinkohle fanden sich in den technischen Zeitschriften nur vereinzelt Aufsätze und Notizen über die Untersuchung des Verkokungsrückstandes, denen zudem ein Eingehen auf die rein chemische Seite und auf die methodische Untersuchung meist ferngelegen hatte. Das Erscheinen der ersten Auflage der „Grundlagen der Kokschemie" im Jahre 1895 füllte daher eine wesentliche Lücke in der Literatur aus, nicht zum wenigsten mit Rücksicht auf die große Bedeutung des Koks für die hüttenmännischen Prozesse.

Demgemäß erschien auch bereits im Jahre 1898 eine Übersetzung der Schrift in französischer Sprache durch Julien Linet, Ingénieur-directeur du charbonnage d'Ougrée, und in englischer Sprache durch W. Carrick Anderson, M. A., D. Sc., Professor an der Universität in Glasgow.

Inzwischen hat die Koksindustrie nicht nur Deutschlands, sondern auch der haupteisenerzeugenden Länder einen gewaltigen Aufschwung genommen. Es stieg die Kokserzeugung Deutschlands von 8 Millionen t im Jahre 1893 auf 31 Millionen t im Jahre 1912 und die Weltkokserzeugung in den letzten 10 Jahren von 57 Millionen t auf 100 Millionen t. Daß mit einer solchen Produktionsentwicklung die chemisch-technische Erforschung des Koks Hand in Hand gehen mußte, bedarf keiner näheren Erläuterung. Daher wurde denn auch eine vollständige Umarbeitung der ersten Auflage der „Grundlagen der Kokschemie" erforderlich, um dem heutigen Stande der Kokschemie gerecht zu werden.

Wenn Verfasser hierbei die chemischen Umsetzungen bei der Bildung der Steinkohlen mit berücksichtigte, obwohl völlige Klarheit auf diesem Gebiete zurzeit noch fehlt, so geschah es, weil sich daraus doch mancherlei Fingerzeige für die Beziehungen zwischen der Steinkohle

und ihren Verkokungseigenschaften ergeben, die die Beachtung des Kokschemikers verdienen.

Zur Vervollständigung hat der Verfasser ferner in den Kapiteln IX und X die gebräuchlichen Methoden zur Untersuchung des Koks in chemischer, physikalischer und pyrochemischer Hinsicht, sowie zur Bestimmung der Koksausbeute zusammengestellt und bearbeitet, wobei ihn sein Assistent, Dipl.-Ing. Sommer, in dankenswerter Weise unterstützt hat.

Möge das Buch auch in seiner neuen Bearbeitung, die sich aus verschiedenen Gründen leider mehr als vier Jahre hinzog, in den Fachkreisen Anklang finden.

Breslau, im März 1913.
Eisenhüttenmännisches Institut
der Kgl. Technischen Hochschule.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die geschichtliche Entwicklung der Kokschemie.

Während die Herstellung von Koks aus Steinkohle schon seit 1584 in Deutschland[1]) bekannt war und betrieben wurde, rechnet die chemische Erforschung des Koks erst vom 6. Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts ab zu denjenigen Aufgaben, vor welche sich Chemiker von Fach stellten.

Einzelne Punkte des spröden Stoffes „Kokschemie" waren bereits aus der Praxis heraus klargestellt, aber diese Forschungsergebnisse, welche sich naturgemäß nur auf ein ganz enges Gebiet beschränkten, blieben zunächst nur einem engeren Kreise bekannt, weil zu einem Austausch und zu einer kritischen Prüfung der praktischen Erfolge wissenschaftlich kein besonderes Interesse Ausdruck fand.

Als erster Anhalt der Koksliteratur bleiben monographische Werke über Steinkohle und die darüber in Fachzeitschriften veröffentlichten Aufsätze maßgebend.

In dem 1857 erschienenen Werke W. Steins „Chemische und technische Untersuchungen der Steinkohlen Sachsens" wird zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß man von der prozentischen Zusammensetzung der Steinkohle durchaus nicht sichere Schlüsse auf eine Verkokungsfähigkeit und umgekehrt ziehen könne.

Der damalige Assistent Steins, der spätere Prof. Dr. Hugo Fleck, wies bald darauf nach, daß die Wasserstoffatome in der Steinkohle zu einem Teil direkt, zum andern durch Vermittlung des Sauerstoffs an Kohlenstoff gebunden seien und auf Grund dieser Annahme vom „freien" und „gebundenen" Wasserstoff kam Fleck zu dem Schluß, daß die Ursache des Backens und Sinterns der Kohlen in dem Gehalt an Wasserstoff, namentlich an freiem, gesucht werden müsse.

Die Flecksche schematische Wasserstoff-Klassifikation unterzog im Jahre 1870 E. Richters in seinen bahnbrechenden Arbeiten über die Steinkohle[2]) einer scharfen Kritik. Dr. F. Muck griff denselben Gegen-

[1]) Vgl. Oskar Simmersbach, „Zur Geschichte der Koksfabrikation", (Glückauf 1905, S. 875).

[2]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten u. Salinenwesen im Preuß. Staat und Dinglers Polyt. Journ. Bd. 119, 193, 195.

stand in seinen „Chemischen Aphorismen über Steinkohle“ 1873 auf und wies durch Experimente mit den drei isomeren Kohlenhydraten Zellulose, Stärke und Gummi nach, daß bei Kohlen Fälle von Isomerie vorkommen können, was bei einfachen chemischen Verbindungen ja bekanntlich häufig der Fall ist. Erst aus diesen Forschungen Mucks ergab sich eine weitere Klärung der Frage.

Die Arbeiten von Richters gaben der Steinkohlen- und Koksforschung flotteren Fortgang. Richters machte geltend, daß die Koksausbeute im allgemeinen um so geringer ausfalle, je größer der Gehalt der Kohle an Sauerstoff und namentlich an Wasserstoff ist. Und in seinen verdienstvollen „Untersuchungen über die Veränderungen, welche die Steinkohlen beim Lagern an der Luft erleiden“ führte er den direkten Nachweis von dem vorherrschenden Einfluß des Wasserstoffs. Zugleich legte Richters dar, wie Steinkohle beim Lagern an freier Luft und ebenso bei gelinder Erhitzung eine bestimmte Änderung der Backfähigkeit erfahre.

Leider wandte sich Richters nach dreijährigem Studium von seinem damaligen Spezialfache ab; statt seiner übernahm Dr. Muck die Führung auf dem Felde der Koksforschung. Auch er bezeichnete, gleichwie Richters, die Arbeiten Flecks als unzutreffend und bestätigte gleichzeitig durch eingehende Versuche, zu denen er infolge seiner Stellung als Leiter des Berggewerkschaftlichen Laboratoriums und Lehrer der Chemie an der Westfälischen Bergschule zu Bochum angeregt wurde, die erwähnten Richtersschen Resultate. Rühmend erwähnt Muck in seiner 1886 als Handschrift gedruckten „Entwicklung der Steinkohlenchemie in den letzten fünfzehn bis zwanzig Jahren und die dermaligen Ziele der Steinkohlenforschung überhaupt“ Richters Arbeiten als die besten bisherigen Monographien über Kohlen- und Koksforschung.

In seinen „Chemischen Aphorismen“ bespricht Dr. Muck „die ungleiche Koksausbeute prozentisch gleich (oder nahezu) zusammengesetzter Kohlen und die Bedeutung der Koksbestimmung“, ferner „die Relation zwischen chemischer Zusammensetzung und Koksausbeute“. Zwei Jahre später, 1875, erschien über denselben Gegenstand A. Schondorffs bedeutsame Arbeit „Koksausbeute und Backfähigkeit der Saarkohlen“[1]).

Auf die „Verkokungsproben“ selbst und den „Einfluß des Aschengehaltes auf die Höhe der Koksausbeute“ geht Muck eingehend in seiner „Steinkohlen-Chemie“[2]) 1881, S. 6—15 ein, desgleichen Dr. Bauer in seiner wertvollen Dissertation „Beiträge zur Chemie der sogenannten trockenen Destillation der Steinkohle“ 1908.

[1]) Preuß. Zeitschr. 23, 135.

[2]) Die 2. verbesserte Auflage der „Steinkohlenchemie“ erschien 1891.

Mucks Hauptverdienst für die Kokschemie liegt unzweifelhaft in der Auffindung neuer Gesichtspunkte zur Steinkohlen- und Koksforschung. Er stellte den Zusammenhang fest, in dem die Verkokungsfähigkeit, wie diese in Gestalt, Farbe und sonstiger Beschaffenheit der Koksrückstände sich zu erkennen gibt,

1. mit der chemischen Zusammensetzung,
2. mit der Koksausbeute,
3. mit dem Aschengehalt und
4. mit der Verkokungstemperatur steht.

Diese betreffenden Ausführungen finden sich teils in den „Chemischen Aphorismen über Steinkohle" und den „Chemischen Beiträgen zur Kenntnis der Steinkohle" 1876, teils fortgesetzt und wiederholt in seiner „Steinkohlenchemie" 1881, S. 18—31.

Nach Mucks leider zu früh erfolgtem Ableben (1889) brachte das Studium der chemischen Umsetzungen bei der Bildung der Steinkohle manche Fingerzeige hinsichtlich der Beurteilung der Eigenschaften der Kokskohle. Insbesondere waren es hier Forscher wie Professor Donath, der die Unterschiede zwischen Braunkohle und Steinkohle und die Verschiedenartigkeit ihres Urmaterials und ihrer Bildung feststellte, wie Boudouard[1]), Prof. Parr[2]) und Prof. Lewes[3]), die, wie schon vor ihnen Siepmann (1891), den Einfluß der Humussäure und harzigen Substanzen bei der Entstehung der Steinkohle, sowie auf ihre Verkokungsfähigkeit untersuchten. Auch die Inkohlungsversuche zur Herstellung künstlicher Kohle, die Bergius[4]) wieder aufnahm, verdienen hier Erwähnung.

Die von Muck vertretene Schmelzbarkeitstheorie der Kokskohle, welche von Prof. Wedding und neuerdings auch von Prof. Rau (1910) mit dem Hinweis auf die Verkittung der Kohleteilchen durch den während der Destillation abgeschiedenen Kohlenstoff bestritten wurde, fand durch die Untersuchungen von Parr ihre Bestätigung. Die Ursache der Schmelzbarkeit der Kohle ist aber trotz der vielen Untersuchungen der genannten Forscher und anderer noch nicht definitiv genau erkannt, wahrscheinlich wird die Backfähigkeit nicht durch ein einziges Moment bedingt, sondern es sprechen hier verschiedene Ursachen mit, die je nach ihrem Überwiegen die Verkokungsfähigkeit der Steinkohle mehr oder weniger dem Grade nach beeinflussen.

Über den Vorgang des Backens der Kokskohle, insbesondere den Einfluß der Teerbildner, haben erfreulicherweise die Untersuchungen

---

[1]) Revue de Métallurgie 1909 u. 1911.
[2]) The coking of coal at low temperatures. Illinois 1912.
[3]) Progressive Age 1911.
[4]) Chem.-Ztg. 1911 u. 1913.

von Dr.-Ing. h. c. G. Hilgenstock, dem Generaldirektor der Firma Dr. C. Otto & Co., Klarheit geschaffen, die er in seinem Vortrage vor der Versammlung des Vereins deutscher Gas- und Wasserfachmänner 1902 veröffentlichte.

Zur weiteren Klärung des Verlaufs des Verkokungsprozesses dient der Vortrag des Prof. Bone vor der Versammlung der Institution of Gas Eng. 1908, der die Zersetzung der bei der Destillation entstehenden Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen untersuchte und dabei die Berthelotsche Theorie von dem hierbei vorwiegenden Einfluß des Azetylens als nicht haltbar erwies. Von besonderem Interesse erscheint ferner die von Prof. Bone festgestellte und durch Untersuchungen des Verfassers bestätigte Tatsache, daß der vom Methan bei der Zersetzung abgeschiedene Kohlenstoff anderer Qualität ist, als der von Äthan, Äthylen und Azetylen abgeschiedene. Wahrscheinlich wird diese Feststellung für die Entwicklung der Kokschemie noch von großer Bedeutung sein können. (Vgl. S. 114).

Die chemische Zusammensetzung des Koks sowie der Einfluß der einzelnen Bestandteile auf die Qualität des Koks wurde erst mit Muck Gegenstand von Untersuchungen.

Wasserstoff. Vor dreißig Jahren sah man Koks noch als Entgasungsprodukt *κατ' ἐξοχὴν* an. Erst Percy machte auf die Tatsache aufmerksam, daß Koks bei der Elementaranalyse einen konstanten Verlust an Kohlenstoff zeige, bedingt durch die Gegenwart gasförmiger Substanz (Sauerstoff + Stickstoff).

Im Jahre 1872 untersuchte John Parry, Chemiker der Ebbw Vale Eisenwerke in Wales, Koks auf seinen Gasgehalt und stellte bei seinen Untersuchungen außer Sauerstoff und Stickstoff noch einen Gehalt an Wasserstoff fest [1]).

Die Annahme Parrys, daß der Wasserstoff okkludiert sei, wurde 1881 von Dr. Muck in seiner Steinkohlenchemie mit der begründeten Behauptung angefochten, daß die Gase in Form feuerbeständiger fester Kohlenstoffverbindungen zurückbehalten würden.

Neuere Untersuchungen, besonders von Dr. Thörner (1886), bestätigen indes auch die Schlußfolgerung Parrys, so daß heute beide Ansichten ihre Geltung behalten (s. Kapitel VI).

Hygroskopisches Wasser. Auf die verschiedenartige Wasseraufnahmefähigkeit des Koks wies Verfasser 1895 in der ersten Auflage dieses Buches hin. Neuerdings sind diese Forschungen u. a. durch Dr. Johannes[2]) und A. Wagener[3]) wieder aufgenommen und vervollständigt.

---

[1]) Chem. News **25**, 98; Dingl. polyt. Journ. **204**, 470.

[2]) Stahl und Eisen 1908.

[3]) Ferrum 1913.

Stickstoff. Mit dem Verbleib des Stickstoffs bei der Entgasung der Steinkohle beschäftigte sich zuerst Dr. Knublauch, Chemiker der Gasanstalt in Köln am Rhein. Die diesbezüglichen maßgebenden Forschungsergebnisse sind im Journal für Gasbeleuchtung 1883, S. 440 mitgeteilt.

Ein Jahr später begründete Watson Smith[1]) das verschiedenartige Verhalten des Stickstoffs der Kohle mit der Verschiedenartigkeit der Destillation. Seine Ansicht fand durch die neuen Untersuchungen von Prof. Christie[2]) ihre Bestätigung. Die vorzügliche Arbeit Christies bedeutet vor allem einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntnis des sogenannten Koksstickstoffverhaltens bei der Verkokung. Über die Abspaltungstemperatur des sogenannten Ammoniakstickstoffs stellte zuerst Prof. Anderson (1901) Untersuchungen an, die von Mayer und Altmayer[3]) und vom Verfasser in seinem Vortrage „Über die Bildung von Ammoniak und Blausäure bei der Steinkohlendestillation" vor der Kokereikommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute 1913 vervollständigt wurden.

Schwefel. Bezüglich des Schwefelgehaltes der Steinkohle und des Koks folgerte als erster Crace-Calvert[4]) aus seinen Untersuchungen, daß der Schwefel in der Steinkohle nicht nur als Schwefelkies, sondern auch als Sulfat zugegen sei.

Dr. Muck untersuchte 1886 ebenfalls den Schwefelgehalt; ihm bleibt es zuzuschreiben, wiewohl schon andere Forscher vor ihm auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von organischem Schwefel hinwiesen, den weit verbreiteten Irrtum, daß der Gehalt an Schwefel in der Steinkohle nur von den Schwefelmetallen (FeS_2, ZnS, PbS) herrühre, gründlich aufgeklärt zu haben. In seiner verdienstvollen Arbeit „Über die Bindung des Schwefels in Steinkohle und Koks und die Erzeugung von schwefelarmen Koks"[5]), führt Muck den Nachweis, wie ein erheblicher Teil des Schwefels auch in organischer Verbindung zugegen sei. Neben Mucks Darlegungen haben besonders auch von L. Blum[6]) mitgeteilte Beobachtungen die Aufmerksamkeit auf den organischen Schwefel gelenkt. Seine chemischen Schlußfolgerungen führten gleich Muck zu dem vorstehenden Ergebnis.

C. v. John erbrachte durch seine Untersuchungen den Nachweis, daß ein höherer Schwefelgehalt im Koks als in der Steinkohle nicht

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1884.

[2]) Studien über das Verhalten der Steinkohlenstickstoffverbindungen bei höherer Temperatur in bezug auf deren Konstitution 1908.

[3]) Über die Bildung von Ammoniak bei der trockenen Destillation der Steinkohle. Journal f. Gasbeleuchtung 1907.

[4]) Chem. News 1886, S. 201.

[5]) Stahl und Eisen 1886.

[6]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1888, S. 445.

zu den Unmöglichkeiten gehöre[1]), und Verfasser stellte neuerdings in seiner Arbeit „Über den Schwefelgehalt in Kohle und Koks“[2]) fest, daß der organische Schwefel in der Steinkohle zumeist vorwiegt und daß die bisherige Berechnungsart des anorganischen und organischen Schwefels nicht richtig ist.

Über das Verhalten des Koksschwefels den einzelnen Bestandteilen des Hochofengases (H, H_2O, N, CO, CO_2) gegenüber bei verschieden hohen Temperaturen hat P. Wolff[3]) eingehende Untersuchungen angestellt, wie denn überhaupt die Bedeutung des Schwefels im Hochofen- und Gießereikoks, nicht zum wenigsten durch Arbeiten des Verfassers[4]) in dem letzten Jahrzehnt in ausführlicher Weise klargelegt worden ist.

Hinsichtlich der Entschweflung des Koks sind bisher alle Vorschläge gescheitert, jedoch scheint neuerdings der Diehl-Faber-Prozeß in gewissen Fällen nicht ohne Erfolg zu sein, wie der Vortrag von J. R. Campbell auf dem 8. internationalen Chemikerkongreß in Neuyork 1912 (vgl. auch Kapitel VI) ergibt.

Asche. Die Ursachen der verschiedenen Höhen des Aschengehaltes in dem einzelnen Koksstücke, auf welche Verfasser im Jahre 1895 aufmerksam machte, erklärte Dr. Bauer 1908 mit Recht durch Kapillarwirkung. Die Bewertung des Aschengehaltes hinsichtlich der Verwendung des Koks für Hochofen- und Gießereizwecke kennzeichnete Verfasser in einer Reihe von Arbeiten, die seit 1903 in „Stahl und Eisen“ und in der Korrespondenz des Vereins Deutscher Eisengießereien erschienen sind.

Eisen. Auf die Wichtigkeit des Eisengehaltes hinsichtlich der Erzeugung schwefelarmer Koks machte zuerst Dr. Muck in seiner erwähnten Arbeit „Über die Bindung des Schwefels usw.“ aufmerksam. H. Lierg[5]) wies nach, daß Eisen nicht nur als Schwefeleisen, sondern auch als Ferro-Silizium vorhanden sein könne, und Fr. Schreiber[6]) ferner, daß eine Bildung von Eisenkarbonyl oder ähnlichen Verbindungen im Koksofen stattfindet; letztere Anschauung wurde durch Untersuchungen des Verfassers[2]) bestätigt.

Phosphor. Ein Gehalt an Phosphor wird wohl zuerst von Creath nachgewiesen sein, der in einigen Kohlensorten des Pittsburger Beckens größere Mengen Phosphor fand. Die betreffenden Mitteilungen finden sich: Iron 1889, Nr. 333. Nach Creath beschäftigen sich noch Le Chatelier und M. Carnot[7]) mit dem Phosphorgehalt; Carnot suchte

[1]) Stahl und Eisen 1908.
[2]) Stahl und Eisen 1913.
[3]) Dissertation, Aachen 1905.
[4]) Stahl und Eisen 1903, 1904, 1908, 1913.
[5]) Beiträge zur Chemie des Verkokungsprozesses 1910.
[6]) Stahl und Eisen 1910.
[7]) Compt. rend. 99, 154.

besonders den Ursprung desselben zu ergründen. Fulton[1]), sowie die Geological Survey in Washington (1908, 1909, 1910) stellten bei der Untersuchung amerikanischer Koks Phosphorgehalte bis zu 0,19% fest.

Kupfer. Percy erwähnt in seiner Metallurgie 1862, daß der Anthrazit von Wales Kupfer enthalte; in Koks fand F. Stolba[2]) als erster einen Kupfergehalt. Anfangs wurde dem Kupfer ein großer Einfluß bei der Roheisenerzeugung zugeschrieben, bis B. Platz[3]) diese Illusion zerstörte.

Kieselsäure. Verfasser kennzeichnete 1894 die engen Beziehungen, welche zwischen dem Gehalt an Kieselsäure und der Festigkeit des Koks bestehen, indem mit zunehmendem Kieselsäuregehalt die Härte des Koks abnimmt und umgekehrt. Nach H. Lierg (1910) kann sich im Koks auch nicht oxydiertes Silizium vorfinden, das dann die Härte des Koks günstig beeinflußt.

Was die Untersuchungen der **physikalischen Beschaffenheit** des Koks anbetrifft, so wurden die ersten Versuche dieser Art von den Amerikanern angestellt. Im Jahre 1875 schrieb John Fulton, zurzeit Direktor der Cambria Iron Works Co. zu Johnstown Pa., das verschiedene Verhalten der einzelnen Brennstoffe mit demselben Kohlenstoffgehalt in dem Hochofen ihrer physikalischen Struktur zu und stellte für Anthrazit, Koks und Holzkohle gewisse charakterisierende Strukturunterschiede fest[4]).

In den folgenden Jahren ruhten die Koksuntersuchungen, bis daß 1883 eine Publikation von Dewey in den Transactions Americ. Inst. Mining Engineers über Messungen in betreff der Porosität und des spezifischen Gewichtes des Koks erfolgte. Im selben Jahre trat auch Fulton wieder mit einer Abhandlung über das physikalische Verhalten des Koks hervor. Das Ergebnis seiner Untersuchungen ging dahin, daß die Güte des Hochofenkoks durch Härte der Kokssubstanz, gut entwickelte Zellenstruktur, Reinheit und gleichmäßige Beschaffenheit bedingt würde[5]).

Ungleich wichtiger und außerdem für deutsche Verhältnisse bedeutsamer sind die höchst interessanten Arbeiten Dr. Thörners, die er 1886 in seinem „Analytisch-mikroskopischen und chemisch-technischen Institut" zu Osnabrück ausführte.

Dr. Thörner untersuchte insbesondere Form und Größe der Poren in Koks und Holzkohlen und charakterisierte in eingehender und

[1]) „Coke" 1906.
[2]) Kerpely, Fortschritte der Eisenhüttentechnik 1879/80.
[3]) Stahl und Eisen 1887.
[4]) Iron 1884, Nr. 602; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1884, S. 526.
[5]) Proceedings Meeting Institute American Mining Eng. Troy 1883; Iron 1884, Nr. 602.

scharfer Weise die verschiedenartigen Strukturverhältnisse der einzelnen Kokssorten. Auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchungen folgerte Thörner, daß die Wirkung des Koks im Hochofenprozeß und bei den Reduktionsprozessen überhaupt um so günstiger wird, je mehr die physikalische Struktur des Koks der Holzkohle gleichkommt. Die Ausführungen Dr. Thörners sind in „Stahl und Eisen" 1886, S. 71ff., veröffentlicht; an dieser Stelle finden sich auch die charakteristischen Unterschiede der einzelnen Koks- und Holzkohlenstrukturen in Lichtdruck veranschaulicht.

Die Untersuchungen Fultons, Deweys, und Thörners wurden 1908 von Ott[1]) und 1912 vom Verfasser[2]) wieder aufgenommen, wobei auch für den heutigen Teerofenkoks ähnliche Ergebnisse zutage treten, insbesondere auch hinsichtlich der Beziehungen zwischen Porosität und Festigkeit. A. Wagener[3]) betonte den Einfluß des Wassergehalts auf die Festigkeit des Koks.

Bezüglich des **pyrochemischen Verhaltens** des Koks bestimmte Carl Otto jun. 1913[4]) die spezifische Wärme für Ruhrkoks. Den Einfluß der Oberfläche des Koks auf die Kohlendioxyd- bzw. Kohlenoxydgasbildung hin, mitgeteilt in The Journal of the Iron and Steel Institute 1872, I, S. 74, behandelte zuerst Bell[5]).

Die Untersuchungen Bells wurden 1886 von Dr. Thörner wieder aufgegriffen und in der Weise vervollständigt, daß Thörner das Verhalten von Koks und Holzkohlen gegen Kohlendioxyd und Wasserstoff genau klarstellte.

Neuere Untersuchungen nach dieser Richtung liegen vor von Ott (1905), Lévèque (1906) und vom Verfasser (1912) (vgl. Kapitel VIII).

Was die Fortschritte auf dem Gebiete der **chemischen Prüfungsmethoden** anbelangt, so verdanken wir wertvolle Untersuchungen über die Probenahme des Koks für Wasser- und Aschenbestimmungen A. Wagener[6]), der auch den wichtigen Einfluß der Veraschungstemperatur auf die Höhe des Aschengehaltes eingehend und treffend kennzeichnete.

Hinsichtlich der Gesamtschwefelbestimmung hat die Eschkasche Methode ihren Wert behalten. Die Methode von Holliger[7]) gibt ebenfalls gute Werte. Verfasser veröffentlichte 1913 in „Stahl und Eisen"

---

[1]) Vergleichende Untersuchungen von rhein-westfälischem Gießerei- und Hochofenkoks 1905.

[2]) Vortrag vor der Kokereikommission des Vereins für die bergbaulichen Interessen im O. B. A.-Bezirk Dortmund und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, 1912.

[3]) Ferrum 1913.

[4]) Dr.-Ing.-Dissertation, Breslau 1913, vgl. Kap. VIII.

[5]) Principles of the manufacture of iron and steel S. 287. London 1884.

[6]) Ferrum 1913, vgl. Kap. IX.

[7]) Stahl und Eisen 1910.

Angaben über die Bestimmung von Sulfid-, Sulfat- und organischem Schwefel.

Lychenheim[1]) und Norris[2]) verbesserten die bisherigen Verfahren zur Phosphorbestimmung, desgleichen Verfasser[3]).

Die Bestimmung des Stickstoffs, welche vor zwanzig Jahren noch verhältnismäßig vernachlässigt werden konnte, hat mit der Entwicklung der Kohlendestillation wesentlich an Bedeutung gewonnen. Die für Kohle allgemein angewandte Kjeldahlsche Methode hat verschiedentlich für Koksuntersuchung Verbesserungen erfahren, neuerdings durch Knublauch[4]) und Verfasser[3]).

Bei der Elementaranalyse des Koks hat sich neben der Kupferoxydmethode die Methode von Prof. Dennstedt eingebürgert. Die Berechnung des Heizwertes nach der Dulongschen Formel hat Rhodin (1913) verbessert. Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und brennbarer Substanz des Koks stellte Streit[5]) fest. Um die Entwicklung und Vervollkommnung der kalorimetrischen Prüfung und der zugehörigen Bomben haben sich Berthelot, Fischer, Hempel und Langbein große Verdienste erworben. Prof. Hinrichsen ermittelte hierbei die Berechnung der Korrektionsgröße für Wärmeaustausch mit der Umgebung auf graphischem Wege[6]).

Für die Bestimmung der Koksausbeute der Steinkohlen, für welche als einwandfreie Methoden noch immer die Mucksche und die Bochumer Probe gelten, haben durch Finkener[7]), sowie durch Lessing (1912) brauchbare Kontrollmethoden erhalten. Die Lessingsche Methode wurde 1913 verbessert[8]).

Bezüglich der physikalischen Untersuchungsmethoden hat die Thörnersche Methode zur direkten Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Kokssubstanz und des Porenraums[9]) ihren Wert behalten. Die Methode von Wüst und Ott (1905), sowie die von Stanton und Fieldner (1910) gibt ebenfalls gute Resultate.

Zur Bestimmung der Festigkeit benutzte John Fulton Kokswürfel von 1 engl. Zoll Seite. Dr. Thörner, welcher sich als zweiter nach dieser Richtung hin beschäftigte, suchte auf indirektem Wege die Härte des Koks zu bestimmen[10]). Die Fultonsche Methode hielt

[1]) Transact. of the Americ. Institute of Min. Eng. 1895.

[2]) Ebenda.

[3]) Stahl und Eisen 1914.

[4]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1913.

[5]) Studien über die chemische Zusammensetzung und Verbrennungswärme von Kohlen verschiedener Darstellungsverfahren 1908.

[6]) Glückauf 1913.

[7]) Glückauf 1908.

[8]) Stahl und Eisen 1913. (Oskar Simmersbach).

[9]) Stahl und Eisen 1884.

[10]) Stahl und Eisen 1886, Nr. 2.

Dr. Thörner für „durchaus unzuverlässig", weil angestellte Versuche „bei ein und derselben Kokssorte gar keine übereinstimmenden Werte, aber Differenzen bis zu 40% ergaben". Diese Schlußfolgerung Thörners ist eine viel zu weitgehende. Denn es lassen sich in jedem Kokskuchen derartig hohe Differenzen feststellen, da die Festigkeit des Koks von den Seiten zur Mitte, bzw. vom Kopf- zum Fußende abnimmt, je nachdem die Verkokung von den Seiten zur Mitte oder von oben nach unten vor sich geht. Verfasser (1894) bediente sich zur Bestimmung der Druckfestigkeit Kokswürfel von 1 cm und des Flottmannschen Apparates (vgl. Kapitel X); Wüst und Ott (1905) benutzten Kokszylinder in ähnlicher Weise und mit gleichem Erfolge.

Wenn in den letzten zwanzig Jahren die Forschungsergebnisse der Kokschemie sich auf beständig verbreiterter Grundlage aufbauen konnten und einzelne Punkte der Kokschemie bis ins kleinste klargestellt sind, so dürfte dies nicht zum wenigsten den aus den Hochschulen in Aachen, Breslau, Karlsruhe und Zürich hervorgegangenen wissenschaftlichen Arbeiten, sowie der Zeitschrift des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute „Stahl und Eisen" mit zu verdanken sein.

In letzterer fand stets anwachsend mit den Fortschritten der Hochofen- und Gießereitechnik ein reger Meinungsaustausch auch über alle Brennmaterialien, insbesondere Koks, statt, wobei an praktische Ergebnisse sich wissenschaftliche Erörterungen anknüpften.

Erster Teil.

I. Chemische Umsetzungen während der Bildung der Kohle. — Natürlicher Koks.

Die Steinkohle gilt im allgemeinen als das Ergebnis der Zersetzung von hauptsächlich pflanzlichen Stoffen (Zellstoff) unter besonderen Umständen. Zellstoff ist durch Einwirkung der Sonnenstrahlung entstanden, welche sich aus dem Überschuß der Sonnentemperatur (7000° C) über die der Erde ergibt. Die Sonnenstrahlen fallen auf den grünen Stoff der Pflanzen, das Chlorophyll, und bewirken dort die Zersetzung des in der Luft enthaltenen Kohlendioxyds in Kohlenstoff und Sauerstoff. Insgesamt gelangen durch Strahlung nach Le Chatelier[1]) pro qm und Jahr 2 100 000 WE auf die Erde, und die Kohlenstoffmenge, welche im Jahr von 1 qm mit Pflanzen bedeckter Erdoberfläche aufgenommen wird, stellt sich auf 100 g. Der Kohlenstoff tritt in statu nascendi in chemische Verbindungen ein und bildet schließlich die Zellulose:

$$6\,CO_2 + 5\,H_2O = C_6H_{10}O_5 + 6\,O_2.$$

Zur Bildung von 1 kg Zellulose mußten von den Sonnenstrahlen 5200 WE geliefert werden. Bei der Verbrennung der Zellulose werden die obigen Stoffe wieder zurückgebildet:

$$C_6H_{10}O_5 + 6\,O_2 = 6\,CO_2 + 5\,H_2O.$$

Durch die Zersetzung des Zellstoffes nehmen Wasserstoff und Sauerstoff im Gegensatz zu Kohlenstoff ab, und dieser Einfluß wächst mit dem Alter des Brennstoffs. Die Bildung der Zersetzungsprodukte des Kohlenstoffs erklärt sich aus der Austreibung des Wasserstoffs als Methan, das in großen Mengen in der Steinkohle vorkommt, aus der des Kohlenstoffs als Kohlendioxyd und der des Wasserstoffs und des Sauerstoffs als Wasser. Renault hat folgende diesbezügliche Formel vorgeschlagen:

$$4\,C_6H_{10}O_5 = C_9H_6O + 7\,CH_4 + 8\,CO_2 + 3\,H_2O,$$

wobei C_9H_6O die theoretische Formel der Steinkohle darstellt. Die

---

[1]) Le Chatelier, Vom Kohlenstoff, S. 80.

entwickelten Gase entsprechen den in den Gärungsprozessen, speziell den bei der Bildung von Mist aus Stroh erzeugten[1]).

Was nun die Ursachen der Umwandlung der Vegetabilien in Kohlensubstanz anbelangt, so bestehen nach Dowling[2]) zwei Möglichkeiten, vom Torf zur Kohle zu gelangen:

1. Verflüchtigung von 30—40 Teilen CO_2, 20—30 „ CH_4, 1 Teil NH_3 } hohe Temperatur, aber niedriger Druck.

   Gesamtverlust an Kohlenstoff 600%.

2. Verflüchtigung von 7—9 Teilen H_2O-Dampf, 1 Teil CO_2 } hoher Druck

   Verlust an Kohlenstoff 6%.

Wahrscheinlich habe in Wirklichkeit eine mittlere Formel Anwendung gefunden. Unter der Einwirkung von Mikroorganismen beim Abbau der Pflanzenmasse trat eine Vermehrung des Wasserstoffs und eine Verminderung des Kohlendioxyds ein. Aber diese Umsetzung habe nur zu Torf oder Lignit (Braunkohle) geführt. Die Bildung der Steinkohle hat die Entfernung von H_2O und CO_2 unter starkem Druck, bei ziemlich niedriger Temperatur nötig gemacht. Die durch starken Druck erzeugte Kohle zeigt eine größere Neigung unbeständig zu sein, flüchtige Bestandteile zu verlieren und Koks zu bilden, als die bei geringerem Druck, aber höherer Temperatur und dabei auch mit einem viel größeren Verlust an Kohlenstoff gebildete. Was die Anthrazite anbelangt, so rührt nach Dowling ihr Verlust an flüchtigen Bestandteilen von Verwerfungen und übermäßig starkem Gebirgsdruck her.

Andere Fachleute halten die Ursachen der Umwandlung von Pflanzen in Torf und Braunkohle für weniger mächtig als die, welche zur Bildung von Steinkohle und Anthrazit führten, wenngleich sie vielleicht von derselben Art waren, so daß Torf und Steinkohle sich während derselben geologischen Periode bilden konnten. Torf und Braunkohle enthalten Humussäure, während Steinkohle im allgemeinen frei von Humussäure ist. Man müßte dann zwei Phasen in der Bildung der Steinkohle unterscheiden:

1. Chemische Reaktionen, die die Vegetabilien in Steinkohle oder Anthrazit überführten und die mehr oder minder auf zugleich tierische Ablagerung[3]), Mikroorganismen und bakteriologische Massenwirkung hinweisen.
2. Ursachen, welche die Entstehung der physikalischen Eigenschaften zur Folge haben, die mit der Kompression und der graduellen Austrocknung in einem durchlässigen Mittel in Beziehung stehen.

---

[1]) Dehérain, Annales agronomiques, 11. II. 1884.

[2]) The Mining World 1909, S. 507.

[3]) Vgl. F. Simmersbach, Über die Bildung der Steinkohle. Berg- u. Hüttenm. Rundschau 1910, S. 11.

Eine weitere Hypothese besteht in der Annahme, daß die Vegetabilien durch Bitumen, das aus den Tiefen der Erde herrührte, verdrängt wurden und das Ganze nach mehreren Umwandlungen zur Bildung der Steinkohle geführt hätte[1]).

Nicht minder sprechen sich Autoren (vor allem Prof. Donath)[2]) dahin aus, daß die Steinkohle einen erweichten Zustand durchgemacht haben muß und deshalb einer Art Druckdestillation, verursacht durch Gebirgsdruck, Verschiebungsreibungen und andere Ursachen, ausgesetzt war; sie berufen sich dabei darauf, daß der Glanz der Steinkohle nur flüssig weich gewesenen Substanzen nach ihrem Erstarren zukommt.

Auf Grund neuerer Untersuchungen glauben auch A. Pictet und L. Ramseyer[3]) zu dem Schluß berechtigt zu sein, daß die Steinkohle zu einem wesentlichen Teil durch Polymerisation ehemals flüssiger Substanzen entstanden sei.

Zur Klärung der Frage nach der Bildung der Steinkohle hat neuerdings Boudouard[4]) eingehende Versuche über die Umwandlung des Holzes, des Torfes und der Braunkohle unter dem Einfluß der Luft, der Feuchtigkeit, der Wärme und des Druckes angestellt, also der Hauptfaktoren, die bei der Umwandlung der Vegetabilien in natürliche Brennstoffe einwirkten.

Seine Schlußfolgerungen aus diesen Untersuchungen gehen dahin, daß Luft von 110° keinen merklichen Einfluß auf Sägemehl und Torf in bezug auf Kohlenstoff und flüchtige Bestandteile ausübt; lediglich die Menge der Humussäure nimmt in merklicher Weise zu. Bei der Braunkohle verringert sich der Gehalt an Kohlenstoff, während der an flüchtigen Bestandteilen zunimmt. Die Humussäure ist fast vollkommen verschwunden.

Der trockene Sauerstoff von 150—170° beeinflußt Sägemehl und Torf nur in geringem Grade. Das Sägemehl verändert sein Aussehen nicht, man erhält eine gelblichbraune Humussäure, ähnlich der anfangs aus dem Sägemehl gewonnenen; der Koks ist zusammengebackt. Beim Torf stellt sich die Menge der Humussäure doppelt so groß. Die Braunkohle erleidet eine ähnliche Veränderung, wie die durch warme Luft hervorgerufene, aber die Humussäure erscheint wieder in bedeutenden Mengen.

Der feuchte Sauerstoff bei 150—170° bräunt Sägemehl in starkem Maße. Die Menge der flüchtigen Bestandteile nimmt um mehr als

[1]) Frémy, Encyclopédie chimique, T. LXXII, p. 144; Mené, Moniteur scientifique, T. IX, p. 516 et 564 (1867); Renault, Bull. Soc. Industrie minérale 1899 et 1900.

[2]) A. Petzold, Beitrag zur Kenntnis der Steinkohlenbildung. Leipzig 1882 und Donath, Zeitschr. f. angew. Chemie **19**, S. 664.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1911, S. 2486.

[4]) Revue de Métallurgie.

10% ab; die des Kohlenstoffs in gleichem Verhältnis zu. Der erhaltene Koks sieht zusammengebackt, glänzend und ziemlich fest aus. Die aus dem so behandelten Sägemehl erhaltene Humussäure hat schwarze Farbe und fällt in großen Mengen. Beim Torf tritt eine geringe Zunahme der flüchtigen Bestandteile ein. Bei der Braunkohle nimmt der Kohlenstoff ab und die flüchtigen Bestandteile neigen mehr zur Zunahme. Die Humussäure zeigt sich immer in beträchtlichen Mengen.

Die Erhitzung in geschlossenen Röhren oder die gleichzeitige Einwirkung von Wärme und Druck auf die Zersetzungsprodukte der erhitzten Materialien erzeugt Produkte, die reicher an festem Kohlenstoff (etwa 10%) und ärmer an flüchtigen Bestandteilen sind. Die Humussäure ist fast vollkommen verschwunden.

Die Humussäure des in geschlossenen Röhren erhitzten Sägemehls enthält natürlich mehr Kohlenstoff als die des natürlichen Sägemehls, weil diese Anreicherung des Kohlenstoffs von einem entsprechenden Verlust an Wasserstoff und Sauerstoff begleitet wird. Bei der Braunkohle dagegen läßt sich ein erheblicher Unterschied nicht feststellen, und die Humussäure der im geschlossenen Rohre erhitzten Braunkohle weist weniger Kohlenstoff (6,5%) als die Ausgangssäure auf..

Die Humussäure des Torfes hat weniger Kohlenstoff als die aus Steinkohle, Braunkohle, Sägemehl und Humuserde der Gärtnerei gebildete. Durch Einwirkung der Wärme, des Sauerstoffs und der Feuchtigkeit auf Torf erhält man eine Humussäure mit 20% mehr Kohlenstoff und fügt man zu diesen physikalisch-chemischen Faktoren den des Druckes, so erhält man leicht eine Humussäure, deren Zusammensetzung der gewisser Steinkohlen gleicht. Diese Resultate stimmen mit denen von Frémy überein. Die Humussäure des Torfes, der im geschlossenen Rohre erhitzt wurde, läßt sich in Alkali nicht mehr lösen. Hieraus erklärt sich, weshalb man wenig oder gar keine Humussäure beim Erhitzen natürlicher Brennstoffe in geschlossenen Röhren erhält. Von nicht geringem Interesse bleibt die Abwesenheit von Humussäure in Steinkohlen mit geringem Gehalte an flüchtigen Bestandteilen und in natürlichem oder oxydiertem Anthrazit. Die Humussäure scheint demnach als Zwischenglied bei der Bildung der Kohle durch eine Reihe sich folgender Kondensationen gedient zu haben, deren Endresultat die steigende Zunahme des Kohlenstoffs auf Kosten der Elemente des Wassers und das Verschwinden des sauren Charakters ist, um zu mehr und mehr gekohlten Produkten zu gelangen.

Boudouard folgert aus vorstehendem auf die Gärung[1]) des Torfes bei der Bildung der Kohlen. Unter dem Einfluß dieser Gärung, die auf

---

[1]) Vgl. auch M. Lemière (Compt. rend. de la Soc. de l'ind. min., Juni 1900, p. 89), der die alkoholische Gärung der Steinkohlengärung gegenüberstellt und auf die Ähnlichkeit zwischen den beiden Bildungsprozessen hinweist.

Mikroorganismen zurückzuführen ist und die durch Wärme, Sauerstoff und Wasserstoff begünstigt wird, ist jede pflanzliche Organisation der ursprünglichen Ausgangsmaterialien der Steinkohle zerstört und Bildung und Zunahme von Humussäuren mit immer steigendem Kohlenstoffgehalte herbeigeführt worden, so daß schließlich durch den Einfluß der Wärme und des Druckes diese humushaltigen Stoffe sich in Steinkohle und Anthrazit umgewandelt haben. Die Braunkohlen wären also eine mineralische Abart, die von den Steinkohlen verschieden und auf andere Weise gebildet worden ist, wie denn auch Braunkohlen und Steinkohlen im übrigen verschiedenen geologischen Perioden angehören.

Letztere Ansicht hat wohl als erster, und zwar schon seit langem, Hofrat Prof. Donath in Brünn vertreten, dem wir eine Reihe vorzüglicher Arbeiten über die Untersuchung der Unterschiede zwischen Braun- und Steinkohle zu verdanken haben.

Werden Braunkohlen, ganz gleich welchen geologischen Alters, auch sogenannte Braunkohlenanthrazite mit konzentrierter Kali- oder Natronlauge erwärmt, so erhält man nach Donath stets eine mehr oder minder braun gefärbte Lösung, aus welcher durch Säuren dunkelbraun gefärbte Niederschläge ausgefällt werden (stickstoffhaltige Humusstoffe). Steinkohlen in gleicher Weise behandelt, zeigen dagegen eine kaum schwach gelblich gefärbte Lösung.

Als bestes Unterscheidungsmerkmal dient aber nach demselben Forscher das Verhalten gegen verdünnte Salpetersäurelösung (1 : 10). Während diese auf alle Braunkohlen stets mehr oder weniger heftig einwirkt, und zwar schon bei einer Wasserbadtemperatur von ca. 70° an unter sofortiger reichlicher Gasentwicklung, und während bei weiterem Erhitzen sehr charakteristische Reaktionsprodukte, vorwiegend sauerstoffhaltige Derivate der aromatischen Reihe, entweichen und die Flüssigkeit eine starke Rotfärbung zeigt, erfährt Steinkohle bei der Wasserbadtemperatur überhaupt keine Einwirkung durch verdünnte Salpetersäure, und selbst bei stärkerem Erhitzen lassen sich die charakteristischen Reaktionsprodukte der Braunkohle nicht nachweisen.

Zur Vervollständigung dieser Ergebnisse haben Donath und Bräunlich[1]) das Verhalten der beiden Kohlen und anderer Brennstoffe auch bei tiefer eingreifenden Reaktionen, welche einen weitgehenden Abbau der Kohlensubstanz zu bewirken vermögen, untersucht, nämlich beim Schmelzen mit Alkalien (Ätzkali und Ätznatron), beim Schmelzen mit Alkalien unter Zusatz von Eisenoxyd als Oxydationsmittel und bei Einwirkung eines Gemisches von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure. Auch hier beobachteten die beiden Forscher unterscheidende Merkmale, die einen weiteren Schritt zur Beurteilung der

[1]) Ed. Donath und Fr. Bräunlich, Zur Kenntnis der Kohlen und Verkohlungsrückstände. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 41, S. 373.

Beurteilung der Brennstoffe auf chemischem Wege (nach Prof. Donath und Fr. Bräunlich).

Kohlenart	Einwirkung von gleichen Volumteilen konz. HNO_3 und H_2SO_4. Die fein gepulverte Kohle wird in die abgekühlte Mischung gleicher Raumteile HNO_3 und H_2SO_4 eingetragen. Bei heftiger Einwirkung — starker Selbsterwärmung — wird gekühlt, bei geringer auf 35° C erwärmt. Dauer der Einwirkung etwa 10 Minuten. Der durch Eingießen in kaltes Wasser erhaltene, gewaschene und getrocknete Rückstand			Ätzkalischmelze		Ätznatronschmelze	
		löst sich in		10 g gepulv. Kohle, 50 g Wasser, 50 g KOH bis zur vollständig. Verdampfung des Wassers gekocht, hierauf unter ständigem Rühren weiter erhitzt durch etwa 5 Minuten bei 200 bis 250° C. (Prim. Schmelze) ▸	▸ Prim. Schmelze im Trockenschrank durch 3 Stunden auf 200—210° C. erhitzt	10 g gepulv. Kohle, 50 g Wasser, 50 g KOH bis zur vollständig. Verdampfung des Wassers gekocht, hierauf unter ständigem Rühren weiter erhitzt durch etwa 5 Minuten bei 200 bis 250° C. (Prim. Schmelze) ▸	▸ Prim. Schmelze im Trockenschrank durch 3 Stunden auf 200—210° C. erhitzt
	Reaktionsverlauf	Azeton	wäßrigem KOH	Schmelze in heißem Wasser gelöst, vom Rückstand abfiltriert, auf 600 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung ist		Schmelze in heißem Wasser gelöst, vom Rückstand abfiltriert, auf 600 ccm aufgefüllt. Die erhaltene Lösung ist	
1. Anthrazit . . .	geringe Einwirkung. Schwache Selbsterwärmung. Auf 35° C erwärmt, einige Zeit sich selbst überlassen	wenig, mit schwarzbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH nur zum Teil löslich	wenig, mit schwarzbrauner Farbe. Lösg. durch Säuren vollkommen gefällt unt. Abscheidung v. Humussubstanz	farblos. Mit Säuren keine Fällung von Humussubstanz	dünn, weingelb. Mit Säuren nur Spuren von Humussubstanz	farblos	farblos
2. Rositzer Steinkohle	starke Erwärmung unter Entwicklung nitroser Gase. Kühlung	wenig, mit tief dunkelschwarzbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH nur zum Teil löslich	wenig, mit tief schwarzbrauner Farbe. Lösung durch Säuren vollkommen gefällt unter Abscheidung v. Humussubstanz	dunkelgrün (von Sulfiden?). Wird beim Aufkochen hellgelb, beim Abkühlen wieder dunkelgrün. Beim Ansäuern farblos unt. Entwicklung v. H_2S, ohne Abscheidung v. Humussubstanz	farblos	farblos	farblos
3. Ostrauer Steinkohle	Selbsterwärmung bis etwa 30° C	wenig, mit schwarzbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH nicht vollkommen löslich	wenig, mit schwarzbrauner Farbe. Lösung durch Säuren vollständig gefällt	farblos	dünn, schwarzbraun. Mit Säuren geringe Abscheidung von Humussubstanz	farblos	hellweingelb, nahezu farblos. Mit Säuren keine Fällung v. Humussubstanz

4. Brucher Braunkohle	starke Erwärmung unter Entwicklung nitroser Gase. Kühlung	reichlich, mit satter, tief gelbbrauner Farbe. Abdampfrückstand in KOH leicht und vollkommen löslich	nahezu vollkommen mit intensiv gelbbrauner Farbe. Lösung durch Säuren vollkommen gefällt, unter reichlicher Abscheidung von Humussubstanz	intens. gelbbraun, mit Säuren vollkommen gefällt, reichliche Abscheidung von Humussubstanz	Schmelze in Wasser nahezu vollkom. löslich mit intensiv gelbbrauner Farbe. Lösung durch Säuren fast vollständig gefällt	intensiv gelbbraun wie bei Kalischmelze	tief dunkelgelb braun wie bei Kalischmelze
5. Durch einen Phonolithdurchbruch metamorphosierte Braunkohle (sog. Braunkohlenanthrazit)	verhält sich vollkommen wie Braunkohle						
6. Eine als „Steinkohle“ bezeichnete, jedoch als Braunkohle charakterisierte Kreidekohle	verhält sich vollkommen wie Braunkohle						
7. Steinkohlenkoks	kaum merkl. Einwirkg. Auf 35° C erwärmt	nicht	nicht	farblos	farblos	farblos	farblos
8. Graphit, Azetylenruß	ohne Einwirkung. Auf 35° C erwärmt	nicht	nicht	farblos	farblos	farblos	farblos
9. Braunkohlenkoks (Kaumazit)	schwache Einwirkung. Auf 35° C erwärmt	nicht	wenig, mit gelbbrauner Farbe. Mit Säuren geringe Fällung von Humussubstanz	farblos	dünn, gelbl. rotbraun. Durch Säuren nur z. Teil gefällt unt. Abscheidung v. Humussubstanz	farblos	schwach gelblich — angesäuert erst n. einig. Zeit geringe Absch. v. Humussubstanz
10. Kreidekohlenkoks aus obig. Kreidekohle (6)	verhält sich vollkommen wie Braunkohlenkoks						
11. Holzkohle (Meilerkohle)	mäßige Einwirkung. Auf 35° C erwärmt	wenig, mit dunkelbraunschwarzer Farbe	reichlich, mit tief dunkelschwarzbrauner Farbe. Mit Säuren vollständige Fällung	tief schwarzbraun	satt, dunkelschwarzbr. mit grünl. Fluoreszenz. Mit Säuren reichl. Fällung von Humussubstanz	schwarzbraun, dünner und weniger intensiv als bei der Kalischmelze. Keine Fluoreszenz	
12. Holzkohle, im Platintiegel vollkommen entgast	schwache Einwirkung. Auf 35° C erwärmt	nicht	wenig, mit dunkelbraunschwarzer Farbe. Mit Säuren Fällung von Humussubstanz	farblos	dünne, dunkelschwarzbr. Lösung mit grünl. Fluoreszenz. Mit Säuren Fällung von Humussubstanz	farblos	dünne, gelblichbraune Lösung; angesäuert, nach einiger Zeit Abscheidung von Humussubstanz

verschiedenen Kohlenarten auf chemischem Wege darstellen und eine Unterscheidung von Stein- und Braunkohle, sowie von Holzkohle und Koks gestatten. In der Ätznatronschmelze geben Braunkohlen und Holzkohlen satte, tief gelbbraun gefärbte Lösungen von humusähnlichen Substanzen, die beim Ansäuern der Lösung in reichlichen Mengen abgeschieden werden; dagegen liefern Steinkohle, Koks und durch anhaltendes Glühen vollkommen entgaste Kohlen farblose Lösungen[1]). In der Ätzkalischmelze verhalten sich Braunkohlen und Holzkohlen wie in der Natronschmelze, nur ist der Aufschluß ein noch gründlicherer, die Lösungen sind noch stärker gefärbt; Steinkohlen geben farbschwache, weingelb bis schwarzbraun gefärbte Lösungen, die beim Ansäuern keine oder nur geringe Mengen von Humussäuren ausfallen lassen; Koks, Grafit, Azetylenruß liefern völlig wasserhelle Lösungen.

Die Verfasser schließen aus ihren Beobachtungen ferner, daß das Vermögen, in den Ätzkalischmelzen alkalilösliche, humusartige Verbindungen zu liefern, mit dem Vorhandensein gewisser organischer Verbindungen in Verbindung stehe, die in allen fossilen Kohlen enthalten sind, aber hinsichtlich ihres prozentualen Vorkommens und ihrer Aufschließbarkeit durch schmelzendes Alkali große Unterschiede aufweisen, und die den ganz entgasten Kohlenrückständen vollständig abgehen.

Während also die Steinkohlen durch die Alkalischmelze kaum oder nur zum geringen Teil zersetzt bzw. abgebaut werden, findet bei den Braunkohlen fast der Gesamtmenge nach eine Überführung in alkalilösliche Produkte statt, und zwar entstehen hierbei nach den beiden Forschern zwei durch Löslichkeit und Verhalten gegen fällende Mittel voneinander verschiedene sog. Humussäuren bzw. Humussäuregruppen. Die näheren Einzelheiten der Untersuchungen von Donath und Bräunlich führt die vorstehende Tabelle vor Augen, aus der des weiteren auch ersichtlich ist, daß die Eigenschaft der Kohlen bei Alkalischmelzen färbende humusartige Substanzen zu bilden, nahezu zusammenfällt mit der Fähigkeit, bei der Behandlung mit dem Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch alkali- und azetonlösliche Anteile zu liefern.

Mit Recht sagt Donath[2]), wenn das Holz vorwiegend[3]) Zellulose und Lignin enthält und die Braunkohle die Abbauprodukte von Zellulose und Lignin, und wenn dann bei der Steinkohle durch trockene Destillation auch ohne sekundäre pyrogene Reaktionen neben Ammoniak und Ammoniakverbindungen organische Basen sowie Kohlenwasserstoffe

[1]) Oder solche, die durch zufällige Beimengungen (Sulfide usw.) schwach gelblich gefärbt erscheinen.

[2]) Die fossilen Kohlen und ihre Verwertung, S. 7.

[3]) Abgesehen von sehr geringen Mengen stickstoffhaltiger Bestandteile. Österr. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 10.

der aromatischen Reihe vorwiegend entstehen, so kann deren Entstehung nicht von den Abbauprodukten der Zellulose und des Lignins, die ja auch in den Braunkohlen enthalten sind, herrühren, sondern nur von der trockenen Destillation anderer Körper, die im allgemeinen nur in den Steinkohlen in weitaus größerer Menge vorkommen; als solche bezeichnet Donath die stickstoffhaltigen Bestandteile aus den Proteïnstoffen tierischer Abstammung. Donath nimmt des weiteren an, daß die Abbauprodukte der Zellulose, die in den Steinkohlen vorhanden und bedeutend sauerstoffärmer sind, mit den Abbauprodukten der Eiweißstoffe, die ebenfalls schon bedeutend weniger Sauerstoff enthalten, bei gleichzeitiger trockener Destillation die Bildung der aromatischen Stoffe im Steinkohlenteer veranlassen.

Donath vertritt daher folgenden Standpunkt:

1. Braunkohle und Steinkohle sind durchaus, zumindest in der überwiegenden Anzahl ihrer Typen, vollständig voneinander verschieden.
2. Braunkohle kann weder durch eine längere Dauer des Verkohlungsprozesses, noch durch Kontaktmetamorphose in Steinkohle übergehen.
3. Die chemische Zusammensetzung des Materials, aus dem die Braunkohle entstand, war eine wesentlich andere als desjenigen, dem die Steinkohle entstammt.
4. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen läßt, daß das Urmaterial der Steinkohle der Hauptsache nach ligninfrei war, mit Einschlüssen ligninhaltiger, also Holzpflanzen, dagegen stets gewisse relativ größere Mengen von Proteïnstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs enthielt[1]).
5. Bei der Bildung der Steinkohle hat in den meisten Fällen aus verschiedenen, noch nicht näher festgestellten Ursachen eine mehr oder minder weitgehende Erwärmung und Druckdestillation mitgewirkt, von deren Produkten ein großer Teil sich in polymerisiertem und kondensiertem oder anders chemisch umgeformtem Zustande in der Steinkohle neben den anderen Kohlungsprodukten findet.

Nach Burgess und Wheeler[2]) besteht die Steinkohle aus zwei Hauptsubstanzen, nämlich aus einer von der Zellulose herrührenden

[1]) Eine gewisse Analogie der Formationsbildung aus tierischen Resten liefert geologisch der deutsche Muschelkalk, der, arm an Pflanzenresten, sich durch Zusammenhäufung tierischer Organismen auszeichnet. (Vgl. F. Simmersbach, Über die Bildung der Steinkohle. Berg- u. Hüttenm. Rundschau 1910, Nr. 2.)

[2]) Journ. of Gasl. 1911, p. 25.

Substanz, welche bei der Entgasung vorwiegend Methan liefert, und aus einer aus Harz- oder Gummiarten entstandenen Substanz, welche die Zellulose verkittet hat und bei der Entgasung zunächst einen höheren Kohlenwasserstoff gibt, der sich bei 7—800° zersetzt. Gestützt wird diese Ansicht durch Untersuchungen von Erdmann und Schaefer[1]), welche bei trockener Destillation der Zellulose in der Hauptsache nur Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff, aber nur Spuren schwerer Kohlenwasserstoffe fanden.

Im Gegensatz zu vorstehenden Ansichten behauptet Potonié[2]), daß Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit nur Stadien eines Prozesses an einem Urmaterial sind, das im Prinzip gleich zusammengesetzt ist, und daß die Steinkohle ihre besondere physikalische Eigentümlichkeit durch das hohe Alter gewonnen habe, d. h., daß aus Torf Braunkohle, aus dieser Steinkohle und aus letzterer Anthrazit im Verlauf der Zeiten und bei der weiteren Umbildung des Gesteins werde.

Als Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung führt Potonié die Versuche Petzoldts an, aus Holz durch künstliche Hitzewirkung Steinkohlen herzustellen. Petzoldt erhielt durch Erhitzen von Holz bei Rotglut in starkwandigen, gußeisernen Büchsen, die luftdicht verschließbar waren, eine schwarze, glänzende, sehr vollkommen geschmolzene Masse vom spezifischen Gewicht 1,18[3]), die nur den halben Raum des ursprünglichen Holzes einnahm und keinerlei organische Struktur mehr aufwies.

Den Schlußfolgerungen Potoniés läßt sich keineswegs beipflichten, da bei den Petzoldtschen Versuchen eine solche Temperatur vorlag, daß eine Destillation des Holzes eintrat, die bekanntlich schon unter 200° C beginnt, und daß die aus der Holzkohle sich bildenden teerartigen Destillationsprodukte mangels der Möglichkeit zu entweichen mit ihr verschmolzen und so eine mehr oder weniger kohlenartige Masse bildeten. Wären entsprechende Analysen dieser Kohlenmasse bzw. Destillationsversuche gemacht worden, so wäre dies ohne weiteres festgestellt worden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den von Potonié besonders als Beweis angezogenen Beobachtungen Petzoldts, die dieser an Tannenholzpfählen machte, welche beim Bau der Eisenbahnbrücke bei Alt-Breisach mit Dampframmen in den Boden getrieben werden sollten. Diese Pfähle trafen beim Einrammen auf Felsen, stauchten sich an ihrem unteren Ende und in den gestauchten Teilen fand sich im Innern ein Teil Kohle und zwischen dieser und dem chemisch unverändert gebliebenen Holz der Reihe nach von innen nach außen geschwärz-

[1]) Strache, Gasbeleuchtung und Gasindustrie. 1913, S. 305.
[2]) Potonié, Entstehung der Steinkohle. 5. Aufl., S. 99.
[3]) Das spez. Gewicht natürlicher Steinkohle beträgt 1,25—1,50. D. V. —

tes, stark gebräuntes, schwach gebräuntes und endlich nur gelblich gefärbtes Holz.

Der innerste Kern der inkohlten Partie erwies sich nach Potonié mineralogisch und chemisch als Anthrazit, der von Braunkohle umgeben war.

Auch hier traten durch das Rammen die Anfänge der Druckdestillation in die Erscheinung; infolge zunehmender Zersetzungsgeschwindigkeit erhitzte die Reaktionswärme das Holz von innen heraus immer mehr, weil die kohlige Masse die entwickelte Wärme schlecht ableitet, so daß also die Erhitzung sich von selbst steigert.

Die Tatsache, daß der Zerfall des Holzes, d. h. der Prozeß der Inkohlung, ein wärmeliefernder Vorgang ist, darf eben nicht vergessen werden. Selbst wenn daher bei Versuchen, künstlich Steinkohle aus Zellulose usw. herzustellen, die Außentemperatur niedrig gehalten wird, z. B. wie bei den Versuchen Steins[1]) auf 290° oder denen Clasons und seiner Mitarbeiter[2]) auf 270°, so wird doch die durch die steigende Reaktionswärme hervorgerufene Innentemperatur, welche der letztgenannte Forscher mit 400° festgestellt[3]), wegen der exothermischen Natur des Zellulosezerfalls stets geringer gemessen werden, als der Wirklichkeit entspricht.

Dies gilt auch für die früheren Versuche zur Herstellung künstlicher Kohle, die bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts zurückreichen [4]).

Bergius und Specht haben diese Fehlerquelle dadurch zu vermeiden gesucht, daß sie die Versuchszellulose mit Wasser versetzten, das dann seinerseits infolge seiner großen Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität die Überhitzung der zerfallenden Moleküle verhinderte, indem es die Reaktionswärme ableitete. Auf diese Weise erreichten es die Forscher, die Versuche bei einer konstanten, von außen regulierbaren Temperatur ausführen zu können, die von irgendwelchen Anfängen der Destillation oder Verkokung nicht begleitet war.

Während bei den Versuchen Steins die erhaltene aschenfreie Substanz einen Wasserstoffgehalt von nur 4% aufwies, der für entsprechende natürliche Steinkohle sich zu gering stellt, hält Bergius die bei seinen Versuchen erhaltenen Kohlen der Analyse nach als den natürlichen

---

[1]) Stein, Chem. Centralbl. 2, 950 (1901).

[2]) Clason, Heidenstamm und Norlin, Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, S. 1205; 1910, S. 1252; Stahl und Eisen 1909, I, S. 455.

[3]) Unter 200° beginnt schon die Destillation. Die Verkohlung des Holzes verläuft nach Clason, Heidenstamm und Norlin nach folgender Formel:

$$\underset{\text{(Holz)}}{2\,C_{42}H_{60}O_{28}} = \underset{\text{(Holzkohle)}}{3\,C_{16}H_{10}O_2} + 28\,H_2O + 5\,CO_2 + 3\,CO - \underset{\text{(übrige Produkte)}}{C_{28}H_{32}O_9}.$$

[4]) Vgl. Boudouard, Revue de Métallurgie 1911, No. 1.

Fettkohlen analog, weil ihr Wasserstoffgehalt nie unter 4,5% herabgeht[1]).

Dem Aussehen nach stellten die erzielten kohligen Produkte jedoch keine Fettkohlen dar, sondern eine poröse Masse, die bei gelindem Druck zu einem feinen Pulver von braun- bis tiefschwarzer Farbe zerfiel.

Erst durch Anwendung sehr hoher Drucke und Erhitzung auf 340° wurde diese pulverige feine Kohlenmasse in harte Stücke mit teils ebenen, teils muscheligen, glänzenden Bruchflächen analog den natürlichen Schmiedekohlen übergeführt.

So erhielt Bergius aus einer künstlich aus Torf hergestellten Kohle mit

84,00% C,
4,62% H,
11,36% O + N,

unter Druck 32 Std. im elektrischen Ofen auf 340° erhitzt, eine Kohle mit

86,80% C,
4,06% H,
9,14% O+N.

Der von Bergius bei den Versuchen von Stein und Clason usw. mit Recht gerügte niedrige Wasserstoffgehalt im Vergleich zu dem der natürlichen Kohle tritt also auch hier zutage, d. h. es ist auch hier mehr oder weniger eine Druckdestillation erfolgt. Ob daher auch diese Bergiussche künstliche Kohle die Eigenschaften der natürlichen Steinkohle besitzt, dürfte zu bezweifeln sein. Auf das Aussehen der künstlichen Kohle kommt es im übrigen allein nicht an, das ist allein kein Beweis, sondern eher die Koksausbeute und Destillation. Es gibt Kohlen mit demselben pechartigen Glanz, demselben feinmuscheligen Bruch und demselben spezifischen Gewicht, und doch kann die eine Steinkohle und die andere Braunkohle darstellen.

Interessant ist bei den Inkohlungsversuchen von Bergius, daß zwar der Kohlenstoffgehalt der gewonnenen Produkte mit der Versuchsdauer zunahm — aber selbst bei vielfach vermehrter Dauer nur bis zu einer Höhe von ca. 84% — darüber hinaus hatte die Versuchsdauer keinen Einfluß mehr, vielmehr mußte dann zur Verwendung von hohem Druck bei gleichzeitiger Erhitzung gegriffen werden, um den C-Gehalt zu erhöhen.

---

[1]) Nach Le Chatelier (Vom Kohlenstoff, S. 72) stellt sich der Wasserstoffgehalt der Kohlen aber wie folgt:

	% H	% C	% O + N
Lignit	5,5	70—75	15—25
Magerkohle mit langer Flamme (Kesselkohle)	5,5	80—84	12—10
Fettkohle „ „ „ (Gaskohle)	5	84—88	9—10
„ „ kurzer „ (Kokskohle)	5—4,5	86—90	7—5,5
Magerkohle „ „ „ (Hausbrandkohle)	4,5—3,5	90—93	5,5—4,5
Anthrazit	2	95	3

Nach neueren Versuchen desselben Verfassers im Sommer 1913[1]) trat bei solch künstlicher „Fettkohle", wenn sie einer Pressung von ca. 5000 Atm. bei über 200° C ausgesetzt wurde (genaue Temperaturangabe fehlt), eine neue Zerfallsreaktion ein, bei der unter Methanentwicklung „Magerkohle" mit ca. 90% C entstand. (H-Angabe fehlt.)

Demgemäß führt Bergius die Kohlenbildung ähnlich wie Dowling auf folgende zwei Reaktionen zurück:

1. die freiwillig verlaufende, in ihrer Vollständigkeit von der Reaktionszeit abhängende Zerfallsreaktion der Zellulose und
2. die erzwungene, nur unter sehr hoher Pressung auftretende Umsetzungsreaktion der Fettkohle in Anthrazit unter Methanentwicklung.

Aus den Versuchsergebnissen von Bergius läßt sich, besonders unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in der Natur Braunkohle wohl äußerlich den Steinkohlen ähnlich werden kann, daß aber selbst die durch Kontaktmetamorphose in sog. Braunkohlenanthrazit[2]) umgewandelte Braunkohle immer noch beim Behandeln und Erhitzen mit Natronlauge die charakteristische Braunfärbung zeigt und beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure in dem von Donath angegebenen Sinne reagiert, höchstens schließen, daß bei dem künstlichen Inkohlungsprozeß mit Zellulose bzw. Torf wohl eine Umwandlung in Braunkohle stattfindet, die wie auch in der Natur unter Druck äußerlich den Steinkohlen mehr oder weniger ähnlich werden kann, daß aber von einer Umwandlung in Steinkohle selbst nicht die Rede sein kann. Gibt doch sogar Potonié — der eifrigste Vorfechter der Umwandlungstheorie des Holzes in Steinkohle und Anthrazit — auf Seite 100 seines angezogenen Buches zu, daß aus Braunkohle des Tertiärs nicht im Laufe der Zeiten eine Kohle werden könne, die ganz und gar der Steinkohle des Karbons gleicht, und zwar mit Rücksicht auf die chemische Verschiedenartigkeit der Urmaterialien (die für diesen Fall Potonié zugesteht).

Gegen die Erklärung der Steinkohlenlager als fossile Moore spricht ferner die Tatsache, daß sich in diesen Lagern häufig Gerölle vorfinden aus anorganischen Gesteinen, z. B. Granit, Quarzit. Potonié nimmt im allgemeinen einen Transport der ersteren Gerölle in die Kohlenlager durch Tange an; für Gerölle von geringerer Größe mag dies zutreffen — für solche von 55 kg Gewicht oder gar von 120 kg (Potonié, S. 144) ist diese Erklärung aber, wie Potonié selbst zugibt, nicht angängig.

Nicht minder sieht man auch gelegentlich unter den Konglomeraten,

---

[1]) Chem.-Ztg. 1913, Nr. 121, S. 1236.

[2]) Z. B. die in Anthrazit umgewandelte Braunkohle in den Brucher Kohlenwerken in Böhmen und in dem Erz- und „Steinkohlenbergwerk" auf dem Meißner bei Kassel.

nämlich denen der oberen Karbonschichten, Kohlentrümmer eingebettet, die nach Prof. Schumann[1]) obwohl sie ganz anderen Bedingungen ausgesetzt gewesen sind als die Flöze, doch stets die charakteristische Natur der Flözkohle zeigen. Ein Beweis, daß die Steinkohle von Anfang an als solche gebildet worden ist.

Wenn man auch in den Schieferschichten zwischen den Steinkohlenlagern häufig Andrücke von Pflanzen findet, deren Stamm und Blätter ihre ursprüngliche Form bewahrt haben, so beweist dies doch nicht, daß die Steinkohle aus eben diesen Pflanzen entstanden ist. Mit Recht sagt Le Chatelier in seinem Werk „Vom Kohlenstoff“ S. 77:

> „Wenn nämlich die Torflager in den Vogesen, welche heute mehrere Meter dick sind, ebenfalls in den Boden versinken würden, so würde es bald nicht mehr möglich sein, irgendeine der feinen Fasern zu entdecken, aus denen sie zusammengesetzt sind; aber man fände wahrscheinlich einige von den Fichtenstämmen, welche heute inmitten des Torfes wachsen und dabei doch keineswegs das Material liefern, aus dem er sich bildet.“

Das Vorkommen hohler Baumstämme in den Flözen dürfte auch nicht für die Umwandlung von Holz allein in Steinkohle sprechen und ebensowenig für die Annahme eines starken Erddruckes bei der Verkohlung. (Vgl. Theorie Bergius.)

Das Vorhandensein von Pflanzenabdrücken, wie sie auf der strukturlosen Steinkohle etwa sich vorfinden, berechtigt noch nicht zu dem Schluß, daß diese jenen Pflanzenbestandteilen ihren Ursprung verdankt, vielmehr zu dem Schluß, daß die Steinkohle sich früher in plastischem Zustande befunden haben muß.

Die Asche der torfbildenden Pflanzen geht ferner gänzlich in den Torf über und von da in die Braunkohle, welche daher infolge der Selbstzersetzung mehr Asche als Torf aufweist. Naturgemäß müßte mit zunehmendem C-Gehalt, d. h. also bei einer weiteren Umwandlung von Braunkohle, in Steinkohle, letztere noch aschenreicher als Braunkohle werden; das trifft aber nicht allgemein zu.

Im übrigen gibt es bekanntlich ganz junge Kohlen, die manchmal den Steinkohlen täuschend ähnlich sehen, wohingegen wieder geologisch ältere Kohlen den Braunkohlen gleichen.

Andererseits kann aus Steinkohle durch den Gebirgsdruck und die Erdwärme wohl Anthrazit, sowie Koks und Graphit entstehen. So ist z. B. in Niederschlesien bei Altwasser, wo ein Kohlenflöz teilweise von einer Quarz-Porphyr-Masse überlagert ist, der bedeckte Teil in Anthrazit übergeführt, während der von der ursprünglich warmen Masse unbedeckte Teil des Flözes seinen bituminösen Charakter bewahrt hat. Nicht minder werden auch Steinkohlenlager im Kontakt mit Eruptivgesteinen

---

[1]) Lehrbuch der systematischen Botanik, Phytopalaiontologie usw., S. 557.

bei hinreichender Bedeckung völlig verkokt, z. B. findet sich nach Potonié im Saarbrücker Revier Steinkohle durch einen Erguß vulkanischen Gesteins (Porphyr) kontakt-metamorph in Koks umgewandelt.

Im Richmond-Revier in Virginia hat ein Erguß von Diabas auf das Hangende ein Steinkohlenlager verkokt und einen porösen Koks von nachstehender Analyse hervorgerufen:

	I.	II.
Feuchtigkeit	1,66	—
Flüchtige Bestandteile	18,35	9,98
Kohlenstoff	67,13	80,30
Asche	12,86	9,72
Schwefel	4,70	—

Nach Fulton[1]) hat natürlicher Koks von Lykens Valley folgende Analyse:

Feuchtigkeit	2,270
Flüchtige Bestandteile	8,830
Kohlenstoff	78,831
Asche	9,393
Schwefel	0,676
Spez. Gewicht	1,75
Härte	2,8

Im Santa-Clara-Kohlengebiet in Mexiko bei der kleinen Stadt La Barranca an der Sonorabahn hat man ebenfalls natürlichen Koks gefunden, und zwar Vorkommen von 3 und 10 Fuß Mächtigkeit. Zunächst läßt sich eine nahe Beziehung zwischen dem Koks und dem Eruptivgestein erkennen. Die Kohlenlager sind wahrscheinlich durch vulkanische Eruptionen gerissen und die glühende Lava gelangte durch die Erdrisse an die Kohle. Bei den beiden Hauptvorkommen bildet das Eruptivgestein entweder die Decke oder es ist durch einen sehr dünnen Strich Letten von dem Koks getrennt; an beiden Stellen enthält der Koks auch Blöcke von diesem Gestein. An der Oberfläche zeigt sich als einziges Anzeichen von Kohle ein grauer Ton, welcher Asche von verbrannter Kohle enthält. Unter dieser Asche liegt dann der natürliche Koks, der ebenfalls sehr aschenreich ist — ein Zeichen, daß die Verkokung unter starkem Luftzug erfolgte. Da, wo viel Sauerstoff zugegen war, verbrannte die Kohle zu Asche, und da, wo wenig Sauerstoff zur Verfügung stand, wurde die Kohle verkokt.

An einer anderen Stelle bildet die Lava das Liegende und ist gelegentlich mit dem Koks vermengt; teilweise war die Lava so dünnflüssig, daß sie sogar kleine Risse im Koks an den Berührungsflächen ausgefüllt hat.

---

[1]) „Coke", p. 350.

Ob jedoch der dortige Koks ausschließlich dem Eruptivgestein sein Entstehen verdankt, wird dahingestellt, da an einer Stelle kein eruptives Gestein sich in der Nähe befindet, und ferner wurden auch kleine Kokstaschen in einem Anthrazitflöz von 4 Fuß Mächtigkeit gefunden, ohne daß Lava in der Nähe war, und andererseits Anthrazittaschen im liegenden Teil des Koksflözes. Der Koks sieht dunkelgrau aus, ist sehr dicht und sehr fest; er spaltet sich säulenartig, wie Bienenkorbofenkoks. Seine Entzündlichkeit gleicht der des Anthrazits; die Koksasche hat weiße Farbe.

In dem natürlichen Koksflöz im Santa-Clara-Kohlenfeld findet sich ferner Graphit, desgleichen in den dabeiliegenden Anthrazitflözen[1]) — ein Beweis, daß die natürliche Umwandlung in Graphit über Anthrazit oder über Koks geht.

Die künstliche Umwandlung von Kohle in Graphit gelang zuerst Q. Maiorana[2]), der einen aus zwei Stücken bestehenden Retortenkohlenzylinder von 25 mm Durchmesser, dessen Aschengehalt 1,5% nicht überstieg, in einem geeignet konstruierten Stahlapparat einem Druck von 2000 Atm. unterwarf und mittels eines elektrischen Stromes von 255 Amp. bis auf 2000° C erwärmte. Nach zehntägiger Versuchsdauer, wobei der Strom täglich 3—4 Stunden angelassen war, fand Maiorana, daß das spezifische Gewicht der früheren Retortenkohle von 1,77 auf 2,395 gestiegen war und daß die zwei Stücke aneinander klebten, d. h. die Masse also teigig geworden war und daß sie das Aussehen und die Eigenschaften des Graphits angenommen hatte.

Die Enden der Kohlen, welche in den elektrischen Öfen Benutzung finden, werden bei der herrschenden hohen Ofentemperatur ebenfalls in Graphit umgewandelt.

Graphit stellt man bekanntlich künstlich aus aschenreichem Anthrazit her (10—20% Asche) durch hohe Erhitzung in einem Ofen, wie er für die Fabrikation von Karborundum verwandt wird. Die gesamte Kohle verwandelt sich dann in Graphit und die Asche verflüchtigt sich, so daß der Graphit nur einige Tausendstel Asche enthält.

Faßt man die vorstehenden Untersuchungen und Ergebnisse zusammen, so drängt sich unwillkürlich die Erkenntnis auf, daß die in geologischen Kreisen bis vor kurzem noch fast allgemein gültige Anschauung, daß die Braunkohle gewissermaßen nur eine jüngere Bildung, die Steinkohle dagegen eine weit ältere Bildung desselben Charakters sei, auf schwachen Füßen steht; was geologisch richtig sein soll, muß, wie Donath mit Recht betont, auch chemisch richtig sein — denn es gibt nur eine Naturwissenschaft.

---

[1]) An einigen Stellen ist sogar die ganze Ablagerung durch die glühende Lava in Graphit umgewandelt.

[2]) Vgl. Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1904, Nr. 8.

II. Die Backfähigkeit der Steinkohle und ihre Ursache.

Unter Backfähigkeit der Steinkohle versteht man ihre Fähigkeit, bei geeigneter Hitze mehr oder weniger zusammenzubacken und einen zusammenhängenden festen Rückstand zu geben.

Diese Fähigkeit des Backens hängt nach der Ansicht von Dr. Muck und anderen Kohlenchemikern von der Schmelzbarkeit der Kohle ab, insofern die Kohlen beim Erhitzen erweichen und teigig werden, eine Eigenschaft, welche sich in allen Graden, d. h. vom schwächsten Sintern bis zum vollständigen Schmelzen mit und ohne Volumenvermehrung beobachten läßt, und zwar in der Weise, daß die Steinkohle nicht partiell, sondern als Ganzes schmilzt, gerade so wie Zucker und andere Kohlenhydrate, und auch wie dieser beim starken Erhitzen eine tiefgreifende Zersetzung erleidet unter Bildung sich verflüchtigender Dämpfe und brennbarer Gase, sowie unter Hinterlassung eines kohlenstoffreichen, geschmolzenen Rückstandes. Mit der Schmelzbarkeit wird gleichzeitig die Aufblähung der Steinkohle in Beziehung gebracht, indem der Aufblähungsgrad von der größeren oder geringeren Schmelzbarkeit, d. h. der größeren oder geringeren Dünnflüssigkeit der schmelzenden Kohle und dem früher oder später stattfindenden Erstarren derselben abhängt. Kohlen, welche schwer schmelzen, befinden sich in einem zähflüssigeren Zustande als leicht schmelzbare Kohlen, und die sich entwickelnden Gase vermögen die erweichte Substanz aufzutreiben, wobei dann die Wandungen der so entstehenden Hohlräume, zumal die Masse leichter und früher erstarrt, zäh und fest genug werden, um nicht wieder zusammenzusinken; anders bei leicht schmelzbaren und dünnflüssigen Kohlen, deren flüchtige Bestandteile beim Erhitzen leichter entweichen, so daß die dünnflüssige Masse nur eine geringe oder gar keine Aufblähung erfährt. Jüptner[1]) vergleicht die Aufblähung sehr richtig mit der Hefegärung.

Ein zu dünner Teig geht nicht auf, weil die Gasblasen bald platzen und der Teig wieder niedergeht. Weniger dünner und daher zäherer Teig bietet den aufsteigenden Gasblasen mehr Widerstand, es entstehen größere Höhlungen, deren zähere Wandungen bei endlichem Platzen nicht wieder zusammensinken. Dieses ist auch der Grund, weshalb manche Kohlen bei verschiedenen Temperaturen die gleiche, manche dagegen eine sehr verschiedene Aufblähung erfahren können. Was den Einfluß der Temperatur auf die Aufblähung anbetrifft, so sind die Koks um so stärker aufgebläht, je niedrigere Erhitzung stattfindet, und umgekehrt.

Im Gegensatz zu diesen Ausführungen steht die Ansicht von Prof. Wedding[2]), welcher einwendet, daß von einer Schmelzbarkeit des

[1]) Die Heizstoffe 1890.

[2]) Wedding, Grundriß der Eisenhüttenkunde. 4. Aufl., S. 56.

Kohlenstoffs überhaupt nicht die Rede sein könne. Kohlenwasserstoffe seien allerdings zum Teil schmelzbare Stoffe, aber in der hohen Temperatur der Verkokungsöfen könne auch bei diesen nur von einem vorübergehenden flüssigen Aggregatzustande die Rede sein. Vielmehr sei der Vorgang des Backens so zu erklären, daß die Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur Kohlenstoff ausscheiden ($C_2H_4 = C + CH_4$), welcher sich in äußerst feinen Teilen, Haarröhrchen bildend, absetzt; diese verzweigen sich dann derart miteinander, daß einzelne getrennte Stücke zusammenwachsen und zugleich ein mehr oder minder geflossenes Aussehen infolge der feinen Verteilung jenes abgesetzten Kohlenstoffs erhalten[1]). Während die Backkohle diese Eigenschaft im höchsten Grade zeigt, vereinigen sich bei der Sinterkohle nur die nahegelegenen Teile eines und desselben Stückes, und bei der gasreichen Sandkohle wie beim gasarmen Anthrazit gelingt selbst dies nicht mehr, sondern die Kohlen zerspringen und geben Kokspulver.

Daß man in den scheinbar geflossenen, in der Tat aber wie beim Ruß[1]) nur aus feinem Kohlenstoff bestehenden Kokshaaren oft Wasserstoff und Sauerstoff nachweisen könne, liege einfach in der praktischen Unvollkommenheit der Zersetzung begründet.

Professor Rau[2]) schließt sich dieser Ansicht Weddings im allgemeinen an und faßt den Vorgang des Backens wie folgt auf:

Die Backung erfolgt durch Zersetzung von Teerbestandteilen innerhalb der Kohlenmasse unter Abscheidung von Kohlenstoff oder hochkohlenhaltigen, schwer schmelzbaren Verbindungen. Diese Abscheidungen lagern sich zwischen die Kohleteilchen (Verkokungsnaht Hilgenstocks) und bewirken die Verkittung, das Backen. Beim weiteren Erhitzen werden dann diese Abscheidungen ebenso wie die übrige Kohlensubstanz weiter entgast, wobei die Verbindung nicht aufgehoben, sondern noch mehr gefestigt wird (garer und ungarer Koks). Deshalb backen alte Kohlen, über 90% Koksausbeute, überhaupt nicht, weil sie derartige Teerbestandteile nicht genügend enthalten. Ebenso backt keine Kohle bei genügend langsamer Erhitzung, weil die entstehenden zersetzbaren Teerbestandteile dann Zeit haben, unzersetzt zu entweichen; wird dagegen das Intervall 200—500° genügend schnell durchlaufen, so werden die entstehenden Teerbestandteile noch innerhalb der Kohlenmasse von ihrer Zersetzungstemperatur ereilt, und es tritt Backung ein. Daß junge Steinkohlen, Flamm- und Gaskohlen von 50—70% Koksausbeute weniger backen als Fettkohle von 70—85%, trotzdem sie mehr Teer geben, hat zwei Ursachen. Einmal geben sie mehr Gas und bei niedrigerer Temperatur ab als Fettkohle; ihre Entgasung verläuft in der Backperiode viel stürmischer und dadurch wird der Koks

[1]) Vgl. Kapitel V, Anmerkung S. 111.
[2]) Stahl und Eisen 1910. S. 1240.

schaumiger und weniger fest. Zweitens enthalten diese Kohlen viel mehr Sauerstoff, auch im Teer; der Sauerstoffgehalt des Teers sinkt nach Börnstein[1]) von 21% bei Holz auf 7% bei Flammkohle von 63% Koksausbeute, auf 4 bis 5% bei Gaskohle von 68 bis 70% und auf 2 bis 3% bei Fettkohle von 77 bis 83% Koksausbeute. Je höher aber der Sauerstoffgehalt des Teeres ist, um so weniger kohlenstoffreiche Abscheidungen wird er geben; deshalb backen auch oxydierte Kohlen nicht. Deshalb müssen alte Kohlen mit hoher Koksausbeute in heißgehenden schmalen Öfen schnell erhitzt werden, um genügende Backung zu erzielen und andererseits gasreiche Kohlen in breiten Öfen langsam, um die Gasentwicklung zu verzögern.

Von den genannten Einwendungen gegen die Schmelzbarkeitstheorie erscheint der Hinweis auf die Nichtschmelzbarkeit des Kohlenstoffs[2]) unbegründet, indem die Auffassung, daß die Steinkohle als ein

[1]) Journ. f. Gasbel. 1906, S. 227ff., 648ff., 667ff.

[2]) Kohlenstoff ist übrigens nicht unschmelzbar, sondern nur sehr schwer schmelzbar — genaue Angaben über seinen Schmelzpunkt fehlen; vielleicht liegt er bei ca. 3500°, d. h. der höchsten Temperatur, die Kohlenelektroden im elektrischen Flammbogen annehmen können.

M. La Rosa (Annalen d. Physik, Bd. 34, 1911, S. 95) hatte schon 1909 die Richtigkeit der Ansicht Moissans angezweifelt, daß der Kohlenstoff ohne Anwendung sehr hoher Drucke nicht zu schmelzen sei. Seine Versuche machten es damals wahrscheinlich, daß Kohlenstoff im tönenden Lichtbogen oder im Funken unter geeigneten Umständen schmilzt. 1911 suchte er das Schmelzen durch unmittelbare Erhitzung mittels des elektrischen Stromes zu erreichen. Dazu wurden Kohlenstäbchen von 1,2 und 3 mm Durchmesser benutzt; der stärkste angewandte Strom betrug 90 Amp. Die Kohlen mußten sorgfältigst durch Chlor unter Rotglut gereinigt werden, alsdann betrug ihr Aschenrückstand nur noch 0,07%. Das Stäbchen wurde nun durch Widerstandausschalten allmählich erhitzt, bis sich ringsherum eine Art leuchtender Atmosphäre bildete; dann wurde der Strom plötzlich auf seinen Höchstwert gebracht. Das Stäbchen explodierte dabei. Von den gesammelten, ganz zu Graphit gewordenen Fragmenten sind die kleinsten völlig abgerundet, die größern zeigen rundliche, kugelartige Höcker. Das Ganze gibt ein Abbild einiger eben entstandener und schnell erstarrter Tröpfchen. Noch deutlicher trat dies hervor, wenn der Apparat mit einer Porzellanschale zugedeckt wurde. Auf ihr bildeten sich dann Flecke, die dem Augenschein nach von verspritzter, an der kalten Schale erstarrter Kohle herrührten. Die Erscheinungen sprechen offenbar dafür, daß die Kohle wenigstens begonnen hatte zu schmelzen. Die Bildung leicht schmelzbarer Verbindungen, an die man ebenfalls denken könnte, darf bei der sorgfältigen Reinigung als ausgeschlossen gelten. Teilchen mit den Eigenschaften des kristallisierten Kohlenstoffs waren jedoch nicht aufzufinden. Dies spricht eben dafür, daß der Kohlenstoff noch nicht völlig verflüssigt war.

Neuerdings hat der Breslauer Physiker Professor Lummer bei seinen Versuchen über die Verflüssigung der Kohle die auf dem Krater der Bogenlampenkohle leichtflüssige, wenn auch nicht tropfbare Flüssigkeitsschicht projektivisch demonstriert. Bei allen untersuchten Kohlen sieht man deutlich eine oberflächliche Schicht von Flüssigkeit, in der feste Körperchen von kubischer Gestalt (Kristalle) lebhaft herumschwimmen; an den kälteren Stellen scheinen

Gemenge von reinem Kohlenstoff mit nicht näher bekannten organischen Verbindungen anzusehen sei, heute wohl keine Gültigkeit mehr beanspruchen kann. Wäre freier Kohlenstoff in der Steinkohle vorhanden, so müßte bei Behandlung der Steinkohle mit Salpetersäure der als solcher schwer angreifbare Kohlenstoff zurückbleiben; dies trifft aber nicht zu, der Rückstand ist zwar kohlenstoffreich, enthält aber auch Wasserstoff und bildet nach Guignet[1]) ein Gemenge von nitrierten Produkten mit humusartigen Substanzen. Die Vertreter und Anhänger der Schmelzbarkeitstheorie halten daher auch die Annahme von der Existenz freien Kohlenstoffs in der Steinkohle für nicht angängig und mit der modernen Chemie unvereinbar, betrachten statt dessen die Steinkohle als ein Gemenge fester, aber kompliziert zusammengesetzter und nicht näher bekannter Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Infolge der Unkenntnis dieser komplizierten Kohlenstoffverbindungen kann ferner die Bezugnahme auf einen nur vorübergehenden, flüssigen Aggregatzustand der Kohlenwasserstoffe nur cum grano salis gelten, so daß ein näheres Eingehen auf diesen Einspruch sich erübrigt; doch sei immerhin bemerkt, daß die im Kapitel IV, S. 82 wiedergegebenen Diagramme der Koksofentemperaturen mit ihrem stellenweise ganz allmählich erfolgenden Ansteigen gerade in den entsprechenden Hitzeverhältnissen die Möglichkeit eines längeren Verweilens von Kohlenwasserstoffen im flüssigen Zustande eher zulassen, als ausschließen.

Rau[2]) erkennt ebenfalls eine Zersetzung der Kohle unter Bildung flüssiger Anteile an, sagt aber, wenn manche gasreichen und bituminösen Kohlen, fein gepulvert im Platintiegel erhitzt, sich beweglich wie eine Flüssigkeit mit horizontaler, spiegelnder Oberfläche, Wellen gebend und ausgießbar wie eine Flüssigkeit zeigten, so rühre dies daher, daß sich um jedes Kohleteilchen eine Gashülle bilde, welche die Reibung herabsetze[3]).

Ob diese Anschauung zu Recht besteht, möchte Verfasser bezweifeln. Davon, daß die Kohle beim Verkoken in einen teigigen bis flüssigen Zustand übertritt, kann sich jeder überzeugen, der Kokskohle auf dem Schmiedefeuer brennt, — da führt dieselbe Erscheinung zu dem sogenannten Kleben und Fädenziehen der Kohle.

Auch das starke Blähen mancher Kohlen bis auf ein Mehrfaches ihres Volumens kann doch nur durch die Bildung einer plastischen, zähflüssigen Schmelze zu erklären sein.

---

sie zu wachsen. Nicht minder hat Lummer auch die Retortenkohle und die Holzkohle zum Schmelzen gebracht, wobei jeweilig bei einem gewissen Unterdruck (etwa $^1/_2$ Atmosphäre) eine relativ große Oberfläche schmilzt, die lange Zeit in leichtflüssigem Zustand gehalten werden kann.

[1]) Compt. rend. 1888, S. 590.

[2]) l. c.

[3]) Vgl. auch Nordenskköld, Oefv. af Kgl. Vetenskaps, Akad. Förnhandl. 1901, p. 509.

Einen klaren Beweis für die Richtigkeit der Schmelzbarkeitstheorie liefert ferner Fig. 1, die rechts eine nierenförmige Masse zeigt, die bei einem Verkokungsversuche Prof. Parrs in einer Hülse durch Andrücken eines Kolbens durch Löcher der Hülse herausgequetscht wurde[1]).

Was nun die Weddingsche Kohlenstoff-Ausscheidungstheorie im besonderen anbelangt, so drängen sich unwillkürlich verschiedene Fragen auf, die sich schwer mit ihr in Einklang bringen und durch sie erklären lassen. Weshalb backt z. B. der von den Kohlenwasserstoffen der Fettkohle abgeschiedene Kohlenstoff zusammen, und weshalb zeigt der aus den Kohlenwasserstoffen der Sinterkohle abgesetzte weniger diese Eigenschaft? Warum verliert sich die Kraft des Zusammenbackens mehr oder weniger nach dem allmählichen Erhitzen der Steinkohle bis 300° C, sowie nach der Verwitterung? Es entstehen doch auch bei der Verwendung solcher Kohlen im Koksofen noch Kohlenwasserstoffe, die in höherer Temperatur Kohlenstoff ausscheiden, wenn auch die Quantität vielleicht etwas abnimmt. Gewiß wird der Teer, wie Rau sagt, um so weniger kohlenstoffreiche Abscheidungen geben, je höher sich sein Sauerstoffgehalt stellt, aber Gaskohlen mit viel Teer können auch sehr harten Koks abgeben, z. B. oberschlesische Kohle von Rybnik, genau wie Kokskohlen mit weniger und sauerstoffärmerem Teer, und auch trotz der von Rau noch angeführten großen Gasentwicklung. Aus welchem Grunde eignen sich geologisch ältere Kohlen bei wachsender Mächtigkeit des Deckgebirges mehr zur Verkokung, als geologisch jüngere (und vice versa), obwohl erstere infolge des mehrfach geringeren Gehalts an flüchtigen Bestandteilen und disponiblem Wasserstoff doch auch bedeutend weniger Kohlenwasserstoffe im Koksofen zu entwickeln vermögen? Wie soll man ferner vor allem die Aufblähung



Fig. 1.

[1]) Vgl. O. Simmersbach, Die Verkokung der Steinkohle bei niederer Temperatur. Berg- u. Hüttenm. Rundschau 1913, Oktoberheft.

Parr schließt daraus, daß das nierenförmige Gebilde nur 8% Asche enthielt gegen 13 in der Hauptmasse, daß die herausgequetschte Masse „Bitumen" das Bindemittel bei der Verkokung sei. Es sind jedoch ähnliche Unterschiede im Aschengehalte ein und desselben Koksstückes nichts allzu Seltenes.

der Steinkohle verstehen und deuten, für welche die chemische Zusammensetzung der Steinkohle bekanntlich keinerlei Erklärung bietet, da die Aufblähung weder allgemein von der Menge der flüchtigen Bestandteile, noch von der des disponiblen Wasserstoffs und der daraus resultierenden größeren Menge Kohlenwasserstoffe abhängt.

Abgesehen von vorstehenden, nicht für die Weddingsche Theorie sprechenden Einwänden, steht der Verlauf des Verkokungsprozesses zu ihr in direktem Gegensatz, indem die zur Abscheidung des Kohlenstoffs aus den schweren Kohlenwasserstoffen erforderliche Temperatur weit höher als 600° liegt, wo schon die Umbildung der Kohlenmasse in die feste Kokssubstanz, nur nicht die Entgasung, stattgefunden hat. Vgl. S. 103. Die Hilgenstockschen und Schniewindschen Untersuchungen über die Temperaturverhältnisse im Kokskuchen während der Garungszeit und über den Gang der Entgasung zeigen dies in anschaulicher Weise. (Vgl. Kapitel IV, S. 82.)

Aus den dort angegebenen Temperaturdiagrammen ist ersichtlich, daß das kritische Intervall für die Teerbildner 250—500° in folgenden Zeitabschnitten durchlaufen wird:

1. Bei Hilgenstocks Untersuchungen

Wandschicht	in	0,8 Std.
5. Schicht	„	2,7 „
4. „	„	3,4 „
3. „	„	3,0 „
2. „	„	4,5
Mitte des Kokskuchens	„	3,4 „

2. Bei Schniewinds Untersuchungen

unterer Teil des Kokskuchens		mittlerer Teil des Kokskuchens	
1. Wandschicht	in 5,8 Std.	3. Wandschicht	in 6,0 Std.
2. Mitte	„ 2,3 „	4. Mitte	„ 5,2 „

oberer Teil des Kokskuchens	
5. Wandschicht	in 5,4 Std.
6. Mitte	„ 5,0 „
7. oberste Schicht	„ 2,8 „

Andere Temperaturdiagramme[1]) ergaben ähnlich verschiedene Geschwindigkeiten für Ofenmitte und Wandschicht des Kokskuchens. (Vgl. Fig. 10, S. 83.)

Untersuchung	I	II	III
1. Schicht	in 1,1 Std.	in 5,8 Std.	in 3,5 Std.
2. „	„ 1,5 „	„ 3,6 „	„ 3,2 „
3. „	„ 2,7 „	„ 3,6 „	„ 3,3 „

[1]) Vgl. O. Simmersbach, Die Verkokung der Steinkohle unter Kalksteinzusatz. Kattowitz 1913.

Die Geschwindigkeit stellt sich also sehr verschieden, z. B. bei den Hilgenstockschen Untersuchungen, in der Wandschicht auf nur 0,8 Std. und in der 2. Schicht auf 4,5 Std. und bei den Schniewindschen bei dem unteren Teil des Kokskuchens in der Wandschicht 1 auf 5,8 Std. gegen 2,3 Std. daselbst in der Mitte 2 des Kokskuchens, also gerade das umgekehrte Verhältnis.

Die Teerbestandteile haben also, um auf Raus Theorie einzugehen, das eine Mal 0,8 Std., das andere Mal z. B. 5,8 Std. Zeit sich zu zersetzen und so innerhalb der Kohlenmasse zum Zusammenbacken und Verkitten Kohlenstoff und kohlenstoffhaltige Verbindungen abzusetzen. (Die langsame Destillation der Steinkohle bei 400° dauert nach Bauer ebenfalls nur 6 Std.) Andererseits aber haben diese Abscheidungen dann im ersteren Falle 29 Std. und im letzteren Falle nur 12 Std. Zeit zur weiteren Destillation oder Weiterentgasung gehabt, bei der die Verbindung noch mehr gefestigt wird und aus dem bisher ungaren Koks garer Koks entsteht. Das eine Mal liegen beide Verhältnisse günstiger für die Wandschicht, das andere Mal wieder günstiger für die Ofenmitte, so daß zwischen der Geschwindigkeit, mit der das kritische Intervall 250—500° C durchlaufen wird, und dem Verkokungsvorgang keine direkten Beziehungen aufgestellt werden können. Das schließt natürlich nicht aus, daß die Anwesenheit von Teerbildnern beim Verkokungsprozeß mitwirkt, aber nur als Mittel zum Zweck, nicht als direkte Ursache, indem etwa die durch die Teerbildner hervorgerufene Verkokungsnaht dafür Sorge trägt, daß diejenigen Körper, welche in höherer Temperatur das Erweichen und Schmelzen der Kohlenmasse zu bewirken imstande sind, der Kohle bis zu der Temperatur hinauf ohne Umwandlung erhalten bleiben, in welcher die Umschmelzung erfolgt.

Die Einwirkung des während des Verkokungsprozesses abgeschiedenen Kohlenstoffs charakterisiert Hilgenstock dahin, daß die vom Gas durchstrichenen glühenden Koksschichten, insbesondere bereits gespaltene Koksstücke, wie der Augenschein lehrt, von einer Schicht reinen abgeschiedenen Kohlenstoffs überzogen werden, was leicht dadurch nachgewiesen werden kann, daß man den Aschengehalt an der Oberfläche solcher Koksstücke mit dem Innern vergleicht. Im oberen Teile des Kokskuchens, welchen sämtliche Gase durchstreichen müssen, ist diese Kohlenstoffablagerung am stärksten, stärker als im unteren Teile, ein Umstand, der die Qualität des Koks beeinflussen kann, insofern der abgeschiedene feine Kohlenstoff ausgleichend auf die weniger dicht gelagerte obere Ofenfüllung wirkt, die geeignet ist, weniger dichten Koks zu liefern.

Da den unteren Teil des Kokskuchens nur ein geringer Prozentsatz der Gase durchstreicht, so würde hier auch nur ein geringer Prozentsatz Kohlenstoff abgeschieden werden können, so daß dieser untere Teil

des Kokskuchens viel weniger zusammengebackt und fest erscheinen müßte, als der obere Teil des Kokskuchens. Dies tritt aber in der Praxis nicht besonders in die Erscheinung.

Vorstehende Angaben erweisen zur Genüge die Unhaltbarkeit der Kohlenstoff-Abscheidungstheorie gegenüber der Schmelzbarkeitshypothese, für welche die neueren Untersuchungen, wie gezeigt, einen weiteren Schritt auf dem Wege zur Aufklärung und Begründung der Richtigkeit bilden.

Auch Le Chatelier sieht in seinem bekannten Buche „Vom Kohlenstoff“[1]) das Zusammenbacken der Kohle unter dem Einfluß der Wärme als die Folge einer Erweichung an, die bei einer Temperatur von 350 bis 400° vor sich geht. Diese Temperatur sei für alle Steinkohlenarten die gleiche und nur der Grad der Erweichung schwankt von einer zur anderen. Wahrscheinlich seien alle Steinkohlensorten Gemenge derselben chemischen Verbindungen in verschiedenen Mengenverhältnissen und eine dieser Verbindungen scheint ein ziemlich hoch schmelzender Körper zu sein.

Erörtert man weiterhin die Ursachen der Schmelzbarkeit oder Nichtschmelzbarkeit der Steinkohlen, so finden sich auch hier verschiedene sich widersprechende Anschauungen.

Man hat früher vermutet, daß Schmelzbarkeit oder Nichtschmelzbarkeit einer Kohle in einem bestimmten Zusammenhang stehen mit der prozentischen Zusammensetzung; eine Anzahl von Einzelfällen scheinen auch diese Annahme zu bestätigen. Freilich ist der Grund der Nichtschmelzbarkeit und der Grad der letzteren in der chemischen Zusammensetzung der Steinkohle zu suchen, doch besteht zwischen beiden kein einfaches Verhältnis.

Jedenfalls spielt der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt eine viel größere Rolle, als der Gehalt an Kohlenstoff. Sehr wasserstoff- und sehr sauerstoffreiche Kohlen schmelzen gar nicht mehr, ebenso nicht sehr wasserstoff- und sauerstoffarme. So backen Anthrazit und diejenigen Kohlenarten, welche den Braunkohlen nahestehen, nicht zusammen, ersteren fehlt diese Eigenschaft wegen des geringen, letzteren wegen des zu hohen Gehaltes an Wasserstoff und Sauerstoff. Es sind also den Bestandteilen der Kohle gewisse Grenzen nach oben und unten gesetzt. Nebenstehende Tabelle, veranschaulicht durch die graphische Darstellung (Fig. 2), zeigt nach Brockmann die Reihenfolge der Brennstoffe bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und Koksausbeute.

Nach dieser Reihenfolge stellt sich heraus, daß die Backfähigkeit gewissermaßen an folgende Grenzen gebunden ist: An 5—6 H, 10 O, 4 freien H und an das spez. Gewicht 1,35.

---

[1]) S. 73.

Reihenfolge der Brennstoffe.

Art	C	H	O	Freier H	Koks-ausbeute	Spez. Gewicht	Zeit der Bildung
Holz	44	6	50	—	15	0,35	Gegenwart
Torf	60	6	34	2	20	0,6	
Braunkohle	65	7	28	3	40	1,00	Tertiär u. Kreide
Steinkohle: a) Flamm-	75	6	19	4	50	1,25	Steinkohlenformation
b) Gas-	80	6	14	4	60	1,30	
c) Koks-	85	5	10	4	70—80	1,35	
d) Magerkohle	90	4	6	3	90	1,40	
e) Anthrazit (und Koks)	95	2	3	$1^1/_2$	95	1,50 (1,90)	
Graphit	100	—	—	—	100	2	Silur

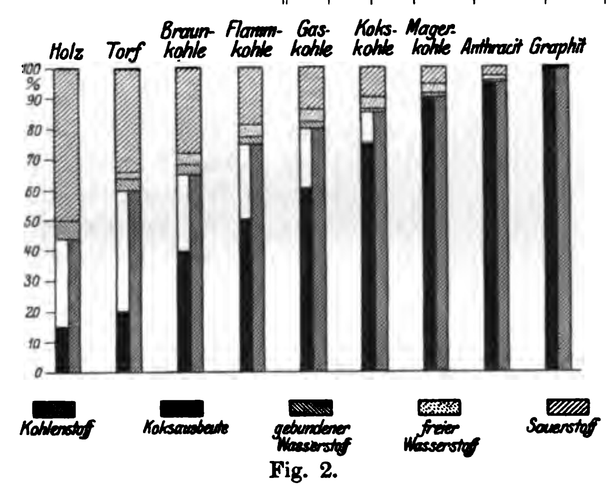


Fig. 2.

Als allgemein gültige Regel ist diese Angabe jedoch keineswegs anzusehen.

Man hat zwar versucht, die Backfähigkeit der Kohle und die Beschaffenheit des Koks mit dem Gehalt an gebundenem H, d. h. mit dem Sauerstoff, in regelmäßige Beziehungen zu bringen und stützte sich dabei z. B. auf folgendes Beispiel für fünf Kohlen von der Grube Gemeinschaft bei Aachen:

	Wasserstoff			Koks aus der aschefreien Kohle	Beschaffenheit des Koks
	disp. H	geb. H	Sa. H		
1.	38,22	7,90	46,12	88,58	sehr schwach gesintert
2.	39,16	8,45	47,61	87,11	lose gesintert
3.	36,92	8,47	45,39	86,11	lose gesintert
4.	34,74	9,96	44,70	86,70	mäßig hart
5.	35,90	10,90	46,80	87,30	sehr hart

Mit Recht betont aber Muck[1]), daß Fällen dieser Art wiederum eine große Anzahl solcher gegenübersteht, in welchen bei gleicher Elementarzusammensetzung der Kohlen nicht nur die Koksausbeute, sondern auch die Beschaffenheit des Koks sich außerordentlich verschieden stellen.

Auch mit dem Gehalt an disponiblem Wasserstoff hängt entgegen der Annahme von Prof. Fleck die Backfähigkeit der Steinkohle nicht zusammen. So fand Percy[2]) bei Kohlen mit gleich hohem Gehalt an disp. H die eine backend und die andere nicht backend:

Auf 100 C waren vorhanden in Kohle

	I	II	III	IV
H	5,84	4,75	5,91	6,34
O+N	14,52	5,28	18,07	21,15
disp. H . . .	4,04	4,09	3,65	3,70
	backend	nicht backend	backend	nicht backend

Die schematische Wasserstoffklassifikation von Prof. Dr. Fleck, wonach der Grund des Backens und Sinterns der Kohlen in dem Gehalt an Wasserstoff, namentlich an freiem, gesucht werden müsse, ist zwar dank der scharfen Kritik von E. Richter und Dr. Muck aus den Lehrbüchern verschwunden, aber selbst der Nachweis, daß bei Kohlen, ebenso wie bei einfachen chemischen Verbindungen, auch Fälle von Isomerie vorkommen können, hat den Gedanken an eine Abhängigkeit der Backfähigkeit der Steinkohle von ihrer chemischen Analyse nicht völlig unterdrücken und aus der Welt schaffen können. Noch im Jahre 1903 versuchte E. L. Rhead[3]) auf der Versammlung der Manchester Section of the Society of Chemical Industrie die Backfähigkeit der Steinkohle und die Koksbildung mit der Menge des Kohlenstoffs in den organischen Bestandteilen in Beziehung zu bringen, und zwar in der Weise, daß die Backfähigkeit der Kohle in die Erscheinung tritt, sobald der Kohlenstoff etwa 60% der organischen Bestandteile ausmacht, sodann mit der Zunahme dieses Prozentgehaltes wächst und bei ungefähr 70% ihre größte Kraft zeigt, um dann wieder zu fallen und bei etwa 85% ganz verloren zu gehen. Alle solche Versuche, die Schmelzbarkeit der Steinkohle durch ihre chemische Zusammensetzung zu begründen, scheitern daran, daß zwei ganz gleich zusammengesetzte Kohlen ihrer Konstitution nach doch ganz verschieden sein und sich auch chemisch ganz verschieden verhalten können. In klarer Weise geht dies aus den in der nachstehenden Tabelle gegenübergestellten Steinkohlen hervor, welche trotz ein und derselben chemischen Analyse doch qualitativ

[1]) Chem. Aphorism. S. 15.
[2]) Metallurgie S. 110.
[3]) The Iron and Coal Trades Review, 3. April 1903.

und quantitativ verschiedene flüchtige Destillationsprodukte gemäß der ungleichen Höhe der Koksausbeute liefern:

Bezeichnung und Herkunft		Aschenfrei berechnete Kohle			Auf 1000 Kohlenstoff kommt Wasserstoff			Koks-ausbeute
		% C	% H	% O + N	disp.	geb.	Sa.	
1. Glanz- und Streifkohle von der westfälischen Zeche Pluto, Flöz Hannibal . . .	Westfalen[1])	85,443	5,216	9,350	47,35	13,70	61,05	71,63
2. Glanzkohle v. d. westfälischen Zeche Hannibal Flöz Mathilde	Westfalen[1])	85,379	5,230	9,390	46,88	13,78	60,63	67,89
3. Zeche Alma, Flöz 4	Westfalen[1])	87,47	5,03	7,50	46,74	10,71	57,45	75,80
4. Zeche Präsident . .	Westfalen[1])	87,79	4,79	7,24	46,36	10,30	56,66	77,60
5. Niederwürschnitz. .	Sachsen[2])	82,34	4,73	12,93	37,68	19,62	57,30	66,43
6. Zwickau	Sachsen[2])	82,59	4,76	12,65	38,50	19,13	57,63	77,29

Ähnliche Fälle von Isomerie sind auch bei französischen Kohlen nachgewiesen. So stellte Scheurer-Kestner[3]) nachstehende Verkokungsunterschiede bei gleicher Kohlenanalyse fest:

	Kohle von Creuzot	Kohle von Ronchamp	
C	88,40	88,42	
H	4,41	4,41	
O + N	7,19	7,17	
Heizwert Kal.	9628	9117	(Differenz 511 WE)
Koksausbeute	80.4	78	
C d. festen Rückstandes	80,01	71,60	
C d. vergasbaren Anteils	8,41	16,80	

Dasselbe bestätigen die folgenden Untersuchungen von Gruner[3]):

	I Steinkohle von Denain (des französischen Nordbeckens) Proz.	II Steinkohle aus dem Saarrevier (Duttweiler) Proz.	III Steinkohle von Creuzot Proz.	IV Steinkohle von Ronchamp Proz.
C	83,94	83,82	88,48	88,32
H	4,43	4,60	4,41	4,78
O + N . . .	11,63	11,58	7,11	6,89
	100,00	100,00	100,00	100,00
Koksausbeute	70,5	63,5	80,4	73,0

d. h. also trotz der übereinstimmenden chemischen Zusammensetzung ergaben sich ganz verschiedene Koksausbeuten, indem bei den Kohlen

[1]) Muck, Chemie der Steinkohle S. 4.
[2]) Muck, Steinkohlenchemie S. 141.
[3]) Gruner, Annales d. Mines 1873, IV, p. 169.

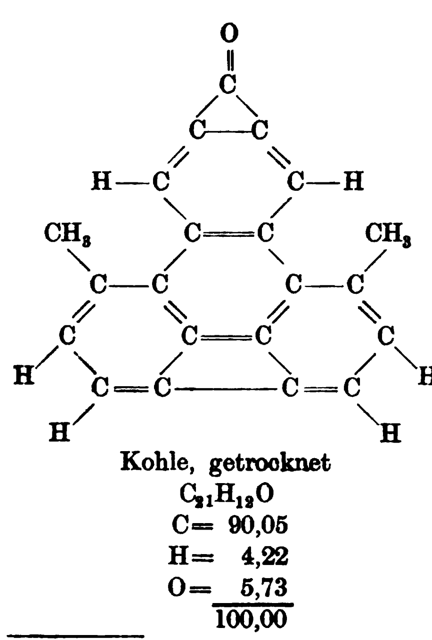
II und IV H und O mehr C mit sich nehmen, als bei den Kohlen I und III, folglich stellt sich die Verbindung von H und O in den ersteren Kohlen mit dem C inniger, als bei den Kohlen I und III.

Prof. W. C. Anderson[1]) fand folgenden Fall von Isomerie bei britischen Kohlen:

	I Gaskohle Hamilton District	II Upper Drumgray Kohle Airdrie District
C	83,92	83,69
H_2	6,11	6,16
O + Organ. S	8,29	8,36
N	1,68	1,79
	100,00	100,00

Der Analyse nach stimmen beide Kohlen praktisch überein, aber in jeder anderen Beziehung sind sie verschieden. Kohle I läßt sich nicht verkoken, sieht schalig-mineralisch aus, hat muscheligen Bruch und gibt hohe Gasausbeute; Kohle II sieht hellglänzend aus und kokt sehr gut. Beim Erhitzen zeigt Kohle I 2% Flüchtiges mehr und auch die Temperaturen, bei denen die Zersetzung beginnt, sowie Form und Zusammensetzung, in der die flüchtigen Bestandteile erscheinen, sind bei sonst gleichen Versuchsbedingungen verschieden.

Häufig findet sich ferner die Anschauung vertreten, daß durch eine verschiedene Anordnung der Kohlenstoffmoleküle, d. h. eine Verschiedenheit des Kohlenstoffgerüstes der die Kohle bildenden komplizierten organischen Verbindungen die Schmelzbarkeit der Steinkohle bedingt werde. Dr. Muck läßt sich über diese Hypothese ausführlich in seiner „Chemie der Steinkohle“ 2. Aufl., S. 142 in anziehender Weise aus. Hiernach könnte z. B. die Strukturformel für die nachstehende Kohle analog der Atomverkettung in aromatischen Verbindungen etwa nach Art nebenstehender Formel — wohlbemerkt nur theoretisch — gedacht werden[2]).



Kohle, getrocknet
$C_{21}H_{12}O$
C = 90,05
H = 4,22
O = 5,73
100,00

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 30. XII. 1899.
[2]) Muck, a. a. O. S. 150.

Wir hätten also ein Kohlenstoffgerüst, welches aus einem Kohlenstoff-„Kern“ und angelagerten Kohlenwasserstoffgruppen besteht, dem ferner Wasserstoff- und Sauerstoffatome lose angeheftet sind. Bei gelinder Erhitzung der Kohle wird der Kohlenstoff des „Kerns“ nicht durch Oxydation angegriffen, sondern nur der Kohlenstoff, welcher in Form von Kohlenwasserstoffgruppen dem Kern beigefügt ist; es beteiligen sich bei gelinder Erhitzung nur die extraradikalen Atome oder Atomgruppen an der Zersetzung, beim Verkokungsprozeß aber das Radikal, der „Kern“ ebenfalls. Dementsprechend müßte bei der Verkokung auch der „Kern“ die Hauptrolle spielen; da aber Steinkohlen bei der Verwitterung und Erhitzung ihre Backfähigkeit mehr oder minder einbüßen können, und der „Kern“ hierbei ganz unverändert bleibt, so reimt sich dies schlecht zusammen. Aus den Tatsachen ferner, daß der disponible Wasserstoff bei der Verwitterung leichter oxydiert, als der Hydroxylwasserstoff, der durch Vermittlung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebundene, und daß im Verfolg der Verwitterung bei schwer backenden Kohlen sich die Abnahme der Backfähigkeit deutlicher und früher bemerkbar macht, als bei leicht backenden, ergäbe sich logischerweise auf Grund dieser Hypothese die Schlußfolgerung, daß bei schwerbackenden Steinkohlen dem „Kern“ mehr Atomgruppen und insbesondere mehr disponibler Wasserstoff lose angegliedert wären, als bei leichter backenden. Man würde dann aber bei manchen Kohlen zu den sonderbarsten und gewagtesten Strukturformeln greifen müssen.

Schwer läßt sich weiterhin auch die Tatsache, daß geologisch ältere Kohlen bei großer Mächtigkeit des Deckgebirges backfähiger werden, durch eine molekulare Umlagerung erklären; es müßte doch in gleicher Weise infolge der der Druckerhöhung entsprechenden Temperaturzunahme auch hier nicht der „Kern“, sondern die angelagerten Atome und Atomgruppen eine neue Gruppierung erhalten. Klarer und einfacher bleibt es, den Einfluß der Deckgebirgsmächtigkeit in diesem Falle statt durch Änderung in der Anordnung der Moleküle durch eine Umwandlung der Größe und Struktur der Moleküle selbst zum Ausdruck zu bringen; eine solche Umwandlung erscheint um so möglicher, als bekanntlich der Verkohlungsprozeß mit zunehmendem Druck und entsprechender Temperaturerhöhung energischer verläuft.

F. Simmersbach[1]) weist auf eine gewisse Analogie zwischen dem Prinzip der Kristallisation und demjenigen der Backfähigkeit der Kokskohle hin. In beiden Fällen wird bestätigt, daß durch die Attraktion der Atome bei möglichst ausgedehnten Berührungsflächen (Anhäufung von Kohlenstoffketten) die Dichtigkeit und die Härte der Substanz steigt. F. Simmersbach bezieht sich dabei auf die Veröffentlichung

[1]) Neuere Ergebnisse der deutschen Koksindustrie. Stahl und Eisen 1898, Nr. 14.

von Dr. Kossmann in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung[1]), worin es hinsichtlich der Ankettung und molekularen Angliederung der Kohlenstoffatome heißt, daß erstens in Verbindungen höherer Valenz mittels Erhöhung der Wärmetönung (Verbindungswärme) die Atome in engere Bindung derart versetzt werden, daß Atomgruppen von größerem Volumen und geringerer Valenz entstehen, und daß zweitens die Überführung einer chemischen Substanz in eine Abänderung bei höherer Wärmetönung mit Umlagerung der Atome im Molekül verbunden sei und eine chemische Veränderung in dem Sinne stattfände, daß eine Verminderung der Valenz einträte und die chemische Affinität wachse, und drittens, daß mit zunehmender Wärmetönung eine polare Anordnung der Atome innerhalb des kristallisierenden Moleküls entstehe.

Ferner betont er hierbei die Ansicht A. Turners, daß auf der polaren Gestaltung der Moleküle, der Vermehrung ihrer Pole als stetigen Anlagerungspunkten das Prinzip der Kristallisation beruhe. So sagt Turner in seinem Buche[2]):

„Der Unterschied zwischen der Verbindung einfacher Elemente und jener zwischen Molekülen liegt darin, daß bei der letzteren nur die Relationspunkte der betreffenden Relationsoberflächen in kompensierender Tendenz wechselseitig in Aktion gelangen, und daß diese Art Verbindung ins Unbegrenzte fortgehen kann. Hierauf beruht aber gerade der Kristallisationsprozeß, der in dieser Form ebenfalls eine chemische Verbindung repräsentiert, nur daß es sich mehr um eine einfache Attraktion handelt, auf Grund welcher ein Molekül das andere festzuhalten sucht.

Die Festigkeit und die Härte eines Kristallkörpers hängt weniger von der Konstruktion als von der chemischen Attraktion ab, mit welcher die Moleküle sich wechselseitig festhalten. Je ungehinderter die (±) Polflächen der einzelnen Moleküle in wechselseitige Relationsbeziehungen eintreten können und je intensiver die Außenwirkung an den Polen, um so fester ist auch das Gefüge zwischen Molekül und Molekül.

Es ergibt sich aus all diesen Verhältnissen, daß die Konstruktion und Verfassung der Kristallkörper auf ein einheitliches Prinzip zurückzuführen ist, welches in der Kompensation der Relationsfaktoren basiert[3])."

Von anderer Seite wird ferner die Ansicht vertreten, daß die Verschiedenheit des Verhaltens der Kohlenarten bei der Verkokung nicht einfach auf einer verschiedenen Anordnung der Moleküle der Kohlen-

---

[1]) Gruppierung der Atome. Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1889, Nr. 10.

[2]) Das Problem der Kristallisation. Leipzig 1897.

[3]) Es sei ferner auf die interessante Arbeit von Prof. Dr. O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Moleküle und Lebewesen, Prometheus XXV, S. 2, 1913, Heft 1 hingewiesen. D. V.

substanz beruhe, sondern in der verschiedenartigen Größe des Moleküls selbst begründet liege, das z. B. bei der Steinkohle anders beschaffen sei, als bei der Braunkohle, und dessen Besonderheit sich in der Schmelzbarkeit und in der Beschaffenheit des Koksrückstandes äußere[1]). Demgemäß hält man die z. B. aus Steinkohlenkoks, Braunkohlen-Krude, Holzkohle und Ruß durch chemische Behandlung rein darstellbaren Kohlenstoffarten für untereinander in chemischer Beziehung verschieden. Wenngleich für diese Erklärung bisher der experimentelle Beweis fehlt, so sprechen doch die verschiedene Verbrennbarkeit der Brennstoffe, ihre verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen heiße Gebläseluft und die verschiedene Angreifbarkeit durch Kohlendioxyd (vgl. Kapitel VIII) nicht wenig für die Anwesenheit verschiedener Kohlenstofformen. Einen weiteren Fingerzeig gibt uns ein Vergleich zwischen dem Anthrazit und dem Koks, zwei Brennstoffen, welche beide ungefähr denselben Kohlenstoffgehalt, die gleiche Analyse besitzen, das eine Mal als Folge einer langsamen Verkohlung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, aber unzweifelhaft unter hohem Gasdruck, teilweise mit Deckgebirgsdruck verbunden, das andere Mal hervorgerufen durch schnelle Verkokung der Kohle und gleichzeitig starke Erhitzung; bei ihrer Anwendung in der Praxis, z. B. bei hoher Erhitzung im Hochofen und unter oxydierenden Einflüssen, zeigen beide aber bekanntlich ein stark unterschiedliches Verhalten, welches ebenfalls kaum anders als in der durch die verschiedenartige Bildungsweise betätigten Veränderung des Kohlenstoffmoleküls seine Erklärung finden kann. Zudem läßt sich nicht leugnen, daß der Sprung von der Steinkohle, welche freien Kohlenstoff nicht enthält, zum Graphit oder Diamant, den Endprodukten der kohligen Vermoderung, zu groß ist, als daß diese Lücke nicht durch die Annahme weiterer Kohlenstoffmodifikationen ausgefüllt werden müßte.

Ausgehend von dieser Möglichkeit hat man daher hinsichtlich des Kohlenstoffmoleküls der Steinkohle auch folgende Hypothese[2]) aufgestellt:

1. In der Steinkohle gibt es mehrere Kohlenstoffspielarten, wahrscheinlich deren zwei, z. B. in der Backkohle ein anderes Molekül als in der nicht backenden Sandkohle; beide Kohlenstofformen können nebeneinander bestehen, und je nach dem Übergewicht des „Back“-Kohlenstoffmoleküls vor dem „Sand“-Kohlenstoffmolekül und vice versa haben wir zwischen der backenden Sinterkohle und der gesinterten Sandkohle zu unterscheiden.

---

[1]) Vgl. Prof. Donath, Zeitschr. d. Oberschl. Berg- u. Hütten-Vereins, Oktober 1894.

[2]) Oskar Simmersbach, Zur Frage der Steinkohlenverkokung. Stahl und Eisen 1904, Nr. 8.

2. Die Kohlenstoffmodifikationen können bei ein und derselben Kohlenart unter bestimmten Voraussetzungen ineinander übergehen; z. B. kann sich das „Sand"-Kohlenstoffmolekül bei entsprechend hoher Temperatur und geeignetem Druck mehr oder minder in das „Back"-Kohlenstoffmolekül umwandeln, während dieses durch Oxydation und bei niederer Temperatur seine Größe und Struktur verändert und die des „Sand"-Kohlenstoffmoleküls anzunehmen vermag, so daß dann eine backende Steinkohle durch Überhandnehmen des „Sand"-Kohlenstoffs die Eigenschaft zu backen verlieren kann.

Von besonderem Interesse dürften hierbei die Forschungsergebnisse von Bone und Coward[1]) sein, die feststellten, daß der bei dem Verkokungsprozeß aus dem Methan abgeschiedene Kohlenstoff sich wesentlich von dem aus Äthan, Äthylen und Azetylen unterscheide, indem er hart und glänzend aussehe gegen die matte und weiche Art, die aus den anderen drei Gasen in gleicher Weise erhalten wird (vgl. auch die diesbezüglichen Untersuchungen des Verfassers S. 114).

Neuerdings sind Professor Parr und Olin[2]) auf Grund von Verkokungsversuchen bei niederer Temperatur (450° C) zu der Ansicht gekommen, daß für die Verkokung irgendwelche Körper vorhanden sein müssen, die einen ziemlich bestimmten Schmelzpunkt haben und daß die Temperatur, bei welcher sich diese Körper zersetzen, oberhalb des Schmelzpunktes liegen müsse. Wenn die Verbindungen, welche der ersten und zweiten Bedingung genügen, ungesättigt sind, so sei es möglich, sie zu oxydieren und dadurch die Zersetzungstemperatur so weit zu erniedrigen, daß die Zersetzungstemperatur der Körper unterhalb des Schmelzpunktes falle und dann eine Verkokung nicht mehr eintrete.

Die genannten Autoren verweisen hierbei auf das Verhalten von Saccharose oder Rohrzucker, d. h. einer Substanz, welche einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt hat (etwa 160°), der gerade unter der Zersetzungstemperatur liegt. Wenn dieser Punkt erreicht, werden Gase und Dämpfe entwickelt und zurückbleibt eine Koksmasse. Wenn andererseits Stärke in ähnlicher Weise erhitzt wird, tritt sofort Zersetzung ein, nach deren Vollendung aber nicht eine feste zusammenhängende Masse zurückbleibt, sondern nur leicht gefrittete Kohleteilchen. Noch störrischer benimmt sich reine Zellulose, z. B. Baumwolle oder Filtrierpapier. Holz jedoch, das nicht zu fein zerkleinert ist, weist genügend harzige Bestandteile in der Nähe des faserigen Gewebes auf, um die Kohlenfäden, welche durch die Zersetzung entstehen, aneinanderzukitten; es beruht dies auf der Tatsache, daß diese Harzarten einen

[1]) Vortrag vor der Versammlung der Institution of Gas Engineers, 17. VI. 1908, veröffentlicht in „The Gas World".

[2]) „Studies of Coking at Low Temperatures". University of Illinois, Bull. 60.

Schmelzpunkt unterhalb ihres Zersetzungspunktes haben und so eine bindende Kohlenschicht durch die ganze Masse hindurch bilden. Auf diese Weise entsteht eine Art Verkokung, welche als Endprodukt die Holzkohle liefert. Fig. 1 beweist den niedrigen Schmelzpunkt der erwähnten Körper, indem sie die Masse vor Augen führt, welche während eines Verkokungsversuches bei ca. 450° C aus den Löchern des Verkokungsrohres durch Druck herausgequetscht wurde. Nach Ansicht von Parr und Olin stellt diese ausgeschiedene Masse „Bitumen" das Bindemittel bei der Verkokung dar. Unter „Bitumen" sind die harzigen Abbauprodukte der ursprünglichen vegetabilischen Substanz verstanden, welche durch geologische Einflüsse verändert und zersetzt wurden. Ihre Anwesenheit in der Kohle ist nach Parr begründet durch folgende Tatsachen:

1. Es sind in der Kohle oxydische Bestandteile vorhanden, welche durch gewisse Lösungsmittel extrahiert werden können.

2. Diese extrahierbaren Bestandteile sind ungesättigt und verbinden sich leicht mit Sauerstoff.

3. Sie sind abdestillierbar bei niedriger Temperatur und die entstehenden Destillate sind durch dieselbe Affinität zu Sauerstoff gekennzeichnet.

4. Werden sie extrahiert, so zeigen sie einen ziemlich genau definierbaren Schmelzpunkt (Erweichungspunkt), welcher unter ihrer Zersetzungstemperatur liegt.

Zur weiteren Klarstellung der Wirksamkeit des Bitumens extrahiert Professor Parr diese Kohle mit Phenol und zerlegt sie hierbei in zwei Hauptteile: in den Zelluloserückstand und in die bituminösen Bestandteile. (Fig. 3—6).

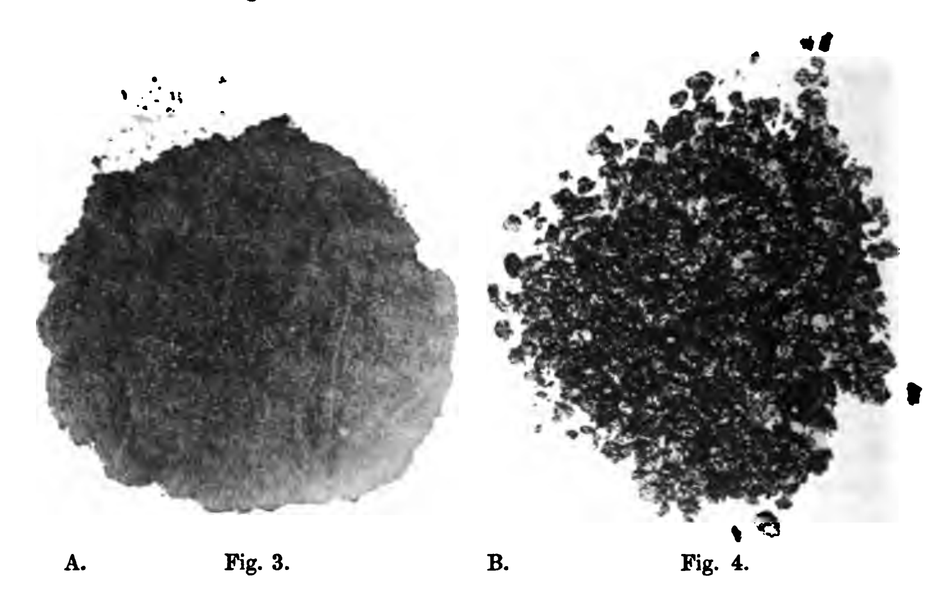
Fig. A läßt den unlöslichen Rückstand erkennen, welcher als das Abbauprodukt der Zellulose angesehen werden mag, und Fig. B eine körnige, glasige, ziemlich spröde Masse mit einem Erweichungspunkt etwas über 200°, die den Rückstand dessen darstellt, was an Bitumen in der Kohle vorhanden war. Beim Verkoken des Zelluloserückstandes A erhielt Parr eine Substanz gemäß Fig. A_1, ein feines Pulver genau wie vorher, ohne die geringsten Anzeichen einer Verkokung. Dagegen erhielt er beim Verkoken einer Mischung von A und B im Verhältnis ihrer früheren Zusammensetzung — d. h. etwa 68% von A und 32% von B — einen harten Koks entsprechend Fig. B_1.

Die Eigenschaft des Erweichens geht vollständig verloren, wenn die Kohle in fein verteilter Form der Luft ausgesetzt wird, oder in gröberer Form längere Zeit an der Luft liegt, so daß sie sich mit Sauerstoff sättigen kann. Bei der Braunkohle bringt nach Parr die Abwesenheit von Bitumen oder eine so lange ausgedehnte Oxydation — wie sie tatsächlich stattgefunden haben mag — den Mangel der Verkokungsfähigkeit mit sich.

Die Ansichten von Parr und Olin über die Verkokungsfähigkeit der Kohle werden durch eine Abhandlung von Prof. Lewes[1]) in gewisser Hinsicht gestützt. Lewes nimmt das Vorhandensein von vier Typen der Zersetzungsprodukte in der Kohle an, die alle von zwei Vegetationsformen herrühren:

1. aus Zellulose oder Holzsubstanz,
2. aus harzigen Pflanzenprodukten, wie z. B. den Sporen der Bärlappgewächse.

Die erste Vegetationsform — die Zellulose — hat die Kohlebestand-



A. Fig. 3. B. Fig. 4.

teile vom Charakter der Humussäuren hervorgebracht, während die harzigen Bestandteile drei andere Typen ergaben:

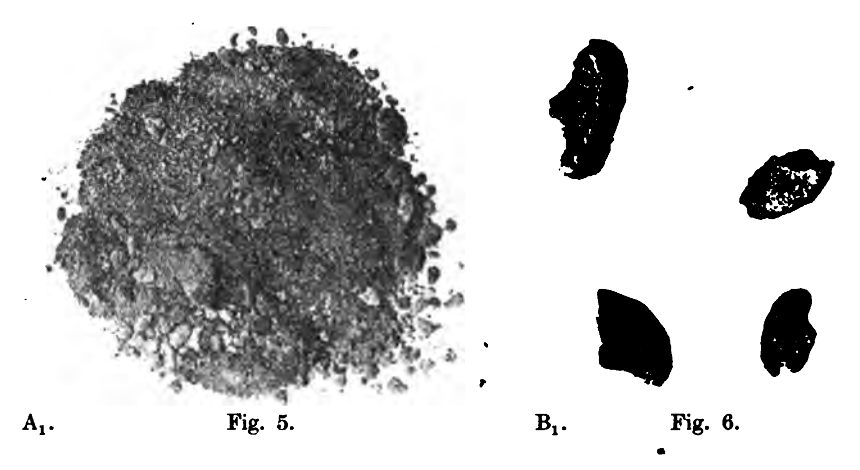
1. Harzige Bestandteile mit nur geringen Veränderungen,
2. Isomere mit nur geringen Veränderungen der Zusammensetzung, und
3. Zersetzungsprodukte der harzigen Bestandteile, hervorgerufen durch die Einwirkung von Wärme und Druck. Sie bestehen aus einer langen Reihe von gesättigten, ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Alle diese Abbauprodukte des ursprünglichen Pflanzenwuchses finden sich in der Fettkohle. Die Reste und Humus bilden die Grundmasse, welche durch Kohlenwasserstoffe und Harze verkittet ist, und der Charakter der verschiedenen Kohlensorten hängt ab von dem Verhältnis der Mengen, in denen die einzelnen Gruppen zugegen sind.

---

[1]) Progressive Age, p. 1030, 15. XII. 1911.

Die harzigen Körper und die Kohlenwasserstoffe, welche das Bindemittel in der Kohle bilden, schmelzen zwischen 300 und 320°; wenn eine grob zerkleinerte Kohlenprobe bei dieser Temperatur salbenartig weich oder halbflüssig wird, so kann sicher geschlossen werden, daß die Kohle sich verkoken lassen wird. Ungefähr bei der angegebenen Temperatur beginnen auch die harzigen Körper sich zu zersetzen. Sie geben bei niedriger Temperatur gesättigte Kohlenwasserstoffe, ungesättigte, hauptsächlich Naphthene, vermischt mit oxydierten Verbindungen, während die Kohlenwasserstoffe Paraffine und flüssige Produkte geben. Alle diese Verbindungen zersetzen sich weiter bei nur wenig höheren Temperaturen. Die so gebildeten Flüssigkeiten beginnen als Teerdämpfe und Kohlenwasserstoffgase zu destillieren und lassen mit dem Rückstand Pech zurück, welcher bei 500° eine wohlverkokte



A_1. Fig. 5. B_1. Fig. 6.

Masse bildet, wenn der Humusrückstand an Menge nicht zu groß ist. Der bei dieser Temperatur gebildete Koks ist weich, (?) wenn jedoch die Temperatur bis 1000° gesteigert wird, zersetzt sich das Pech unter Gasabgabe weiter und hinterläßt Kohlenstoff, welcher die Masse zu einem harten Koks verbindet.

Boudouard hat im besonderen den Einfluß der Humussäure auf die Verkokungsfähigkeit studiert[1]). Er untersuchte folgende Brennstoffe:

I. Englischen Anthrazit,
II. $^3/_4$ Fettkohle von Courrières,
III. Belgische Schmiedekohle,
IV. Schmiedekohlen unbekannter Herkunft,
V. Fettkohle von Bruay,
VI. Steinkohlen unbekannter Herkunft,
VII. Braunkohle.

[1]) O. Boudouard, Compt. rend. 1909, p. 284.

Die Humussäure, deren Anwesenheit in den Kohlen durch die lösende Wirkung der Kalilauge und Fällung durch Salzsäure festgestellt werden kann, war ursprünglich nur in den Proben VI (weniger als 1%) und VII (5%) vorhanden; sie trat sehr deutlich auf nach Einwirkung der Luft bei 100° C; in den Proben III und IV (Spuren), V (5%), VI (14%) und VII (1%). Gleichzeitig verschwand das Verkokungsvermögen der Steinkohlen III, IV, V, die im natürlichen Zustande zusammenhängenden und festen Koks ergeben, vollkommen, so daß zwischen der Verkokungsfähigkeit der Brennstoffe und der Abwesenheit von Humussäure in ihnen eine gewisse Beziehung zu bestehen scheint.

Durch Behandlung der Kohlen mit einem energischen Oxydationsmittel z. B. Salpetersäure, bzw. durch die dadurch gesteigerte Oxydation der Kohlen wurde ferner bei der weiteren Einwirkung alkalischer Laugen auf die oxydierten Kohlen die Anwesenheit der Humussäure in verhältnismäßig großem Umfange gesteigert und die Steinkohlen verloren schließlich ihr Verkokungsvermögen, wie die nebenstehende Tabelle ergibt.

Ähnlich wirken auch[1]) Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure, deren Wirkung auf die kohlenwasserstoffhaltigen Materien genügend energisch ist, um sie vollkommen zu kohlen, wodurch die Abwesenheit der Humussäure als Zwischenprodukt in der untersuchten Kohle sich erklären würde, sowie das Schweitzersche Reagens[2]), dessen Einwirkung auf die Teile zellulosischen Ursprungs in Anbetracht seines lösenden Einflusses vorauszusehen ist.

Da die Humussäure in den verkokungsfähigen Kohlen ursprünglich nicht vorhanden war, da ferner ihre Gegenwart sich immer in diesen Kohlen nach der Oxydation und, nachdem sie ihr Verkokungsvermögen verloren hatten, feststellen ließ, war es natürlich, den Ursprung dieser Säure in den Kohlehydraten, speziell in der Zellulose zu suchen.

Nach Ansicht Boudouards liegen die Kohlenwasserstoffe, die die Entstehung der Humussäure hervorrufen, in den Brennstoffen nicht in ihrer einfachsten Form vor, vielmehr befinden sie sich in einem Zustande der Verdichtung oder der Polymerisation, die als Resultate der Zerstörungs- und Zersetzungsvorgänge der lebenden Materie aufzufassen sind, wie das Hauptkennzeichen der ganzen Reihe der Zersetzungsprodukte von Pflanzenmaterien in der Anreicherung des Kohlenstoffs auf Kosten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs besteht. Man kann daher in den Kohlen kaum große Mengen Kohlenhydrate vorfinden, da diese Stoffe vollkommen umgewandelt oder in der Umwandlung begriffen sind.

---

[1]) O. Boudouard, Compt. rend. 1909, p. 348.

[2]) Ammoniakalische Lösung von Kupferhydroxyd.

Tabelle I.

Kohlen		I	II	III	IV	V	VI	VII
a) Natürliche Kohlen	Koks	86,66	89,54	70,51	79,185	59,36	51,74	37,34
	Asche	2,54	1,60	4,64	2,675	3,07	2,95	4,22
	Flüchtige Bestandteile	8,80	8,80	24,85	18,14	37,57	45,31	58,44
	Aussehen des Koks	pulverförmig		zusammengebackt			zusammen gebackt	pulverförmig
b) An der Luft bei 15° oxydiert	Koks	90,1	87,86	71,67	75,59	62,04	51,44	35,5
	Asche	2,3	2,07	4,87	8,91	2,65	2,35	6,73
	Flüchtige Bestandteile	7,6	10,07	23,46	18,50	35,31	46,21	57,77
	Aussehen des Koks	pulverförmig		zusammengebackt	gebläht	zusammengebackt	pulverförmig	
	Humussäure	nein	nein	nein	nein	nein	ja (Spuren)	ja
c) An der Luft bei 100° oxydiert	Koks	87,84	85,32	71,98	72,83	64,69	43,75	25,6
	Asche	2,33	2,17	4,19	6,32	2,39	9,00	7,85
	Flüchtige Bestandteile	9,83	12,51	23,83	20,85	32,92	47,25	66,55
	Aussehen des Koks	pulverförmig						
	Humussäure	nein	nein	ja	(Spuren)	ja	ja	ja
d) Mit HNO_3 oxydiert	Gewichtszunahme in %	+ 15,6	+ 26,0	+ 6,4	+ 20,4	+ 17,2	— 14,0	— 36,8
	Koks	68,10	54,78	56,50	51,59	49,64	43,24	39,48
	Asche	1,80	0,41	1,55	6,14	1,60	0,72	0,61
	Flüchtige Bestandteile	30,10	44,81	41,95	42,27	48,76	56,04	59,91
	Aussehen des Koks	pulverförmig				starkgebl. backd. in Spuren		pulverförmig
	Humussäure	nein	nein	ja	ja	ja	ja	ja

Nachfolgend einige Resultate von Versuchen mit den Schmiedekohlen III und IV, mit der Kohle V, die ursprünglich keine Humussäure enthielten und zusammenhängenden, festen Koks ergaben. Nach der Oxydation enthielten dieselben Humussäure und gaben pulverförmigen Koks:

Tabelle II.

Steinkohlen		Behandlung	Koks	Asche	Flüchtige Bestandteile	Aussehen des Koks
III.	Im natürlichen Zustande	—	70,51	4,64	24,85	zusammengebackt, gebläht
III.		1 KOH 25%	73,21	5,64	21,15	zusammengebackt, gebläht
		2 HCl warm konzentriert	73,13	3,67	23,2	zusammengebackt, brüchig
		3 Schweitzersches Reagens	73,64	4,19	22,17	pulverförmig, etwas zusammengebackt,
IV.		—	79,185	2,675	18,14	zusammengebackt, gebläht
IV.		1 KOH 25%	78,98	5,49	15,53	zusammengebackt, gebläht
		2 HCl warm konzentriert	79,52	2,84	17,64	zusammengebackt, brüchig
		3 Schweitzersches Reagens	77,31	2,76	19,93	pulverförmig, etwas zusammengebackt,
V.		—	59,36	3,07	37,57	zusammengebackt, gebläht
V.		1 KOH 25%	61,31	2,46	36,23	zusammengebackt, gebläht
		2 HCl warm konzentriert	64,98	1,31	33,71	zusammengebackt, brüchig
		3 Schweitzersches Reagens	67,37	3,25	29,38	pulverförmig

Diese Tabelle zeigt sehr deutlich, daß, wenn man Kohlen nacheinander mit Kalilauge, mit konzentrierter Salzsäure und mit dem Schweitzerschen Reagens behandelt, das Verkokungsvermögen vollkommen verschwindet. Die Probe V führt gleichzeitig eine bedeutende Abnahme des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen vor Augen.

Speziell die Wirkungen des Schweitzerschen Reagens scheinen nach Boudouard darauf hinzudeuten, daß das Backvermögen der Steinkohlen auf die Gegenwart von zellulosehaltigen Stoffen zurückzuführen ist. Ein Zusatz von Essigsäure zu solchen Kupferlösungen, die von der Behandlung der natürlichen Kokskohle mit dem Schweitzerschen Reagens herrühren, erzeugt einen geringen Niederschlag eines flockigen Stoffes von grauer Farbe, der der Einwirkung konzentrierter Säuren, Alkalien und organischer Lösungsmittel widersteht, d. h. also die Kennzeichen der Zellulose besitzt. Ferner läßt sich in den Oxydationsprodukten der Kohle mit Salpetersäure und in den Produkten der Behandlung mit wäßriger Kalilauge leicht Oxalsäure feststellen. Salpetersäure oxydiert bekanntlich die Zellulose ohne Oxalsäurebildung; Kalilauge wandelt die Zellulose in Oxalsäure und Methylalkohol um. Die Kupferlösungen, die aus der Oxydation der Kohle herrühren, geben mit Essigsäure keinen Niederschlag und die Aschen dieser Kohlen enthalten nach Behandlung mit dem Schweitzerschen Reagens stets in beträchtlicher Menge Kupfer in Form von humussaurem Kupfer.

Die Tatsache, daß Anthrazit sich nicht verkoken läßt, erklärt

Boudouard dadurch, daß diese Kohlenmodifikation eine vorgeschrittene Phase der Umwandlung von Vegetabilien darstellt und keine Stoffe zellulosischen Ursprungs, die im Zustande des Verschwindens sind, mehr enthält, wie es denn unmöglich ist, die Gegenwart von Humussäure in den natürlichen oder oxydierten Anthraziten festzustellen, wogegen andererseits feststeht, daß eine geringe Menge Humussäure genügt, um einer Kohle die Verkokungsfähigkeit sofort zu nehmen.

Nach Parr[1]) deutet die Vermehrung der Humussäure durch die Oxydation darauf hin, daß der aufgenommene Sauerstoff die harzigen Substanzen angreift, und da Kohlendioxyd und Wasser die Hauptprodukte beim Beginn des Erhitzens von Kohlen sind, so scheint es ihm wahrscheinlich, daß das Resultat auf eine Umsetzung von Harzsubstanz in Humussäure unter Gasentwicklung hinauskommt und daß diese Umsetzung die Minderwertigkeit von Gas und Teer verursacht, die aus zu lange gelagerter Kohle herrühren. Hingegen führt er die Tatsache, daß eine Boghead-Kohle nicht verwittert, teilweise auf ihr dichtes Gefüge zurück und darauf, daß ihre harzigen Bestandteile von anderer Beschaffenheit sind, dem auch der Umstand Rechnung trägt, daß sie gegen gewisse Reagenzien widerstandsfähig ist, die sonst die gewöhnlichen Harzbestandteile leicht angreifen.

In einem gewissen Gegensatz zu den Ausführungen Parrs stehen frühere Untersuchungen[2]) von P. Siepmann über die harzigen Bestandteile der Steinkohle.

Zur Untersuchung gelangte westfälische Steinkohle (Zeche Pluto) von folgender Zusammensetzung auf aschereine Kohle berechnet:

$$\begin{aligned} C &= 80{,}31\% \\ H &= 5{,}50\% \\ O+N &= 12{,}94\% \\ S &= 1{,}25\% \end{aligned}$$

Siepmann isolierte aus der Kohle durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln (Äther, Alkohol und Chloroform) drei in Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene Körper.

Mit Äther ließen sich aus der Kohle bei völliger Erschöpfung bis 0,3% eines Extraktes gewinnen, der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein nicht ganz erhärtendes, gelbbraunes, angenehm aromatisch riechendes Harz darstellt. Dasselbe löste sich nicht wieder ganz in Äther. Die Analyse des einmal ausgeschiedenen Harzes ergab:

$$\begin{aligned} C &= 84{,}82\% \\ H &= 10{,}51\% \\ O &= 4{,}67\% \end{aligned}$$

[1]) Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1891, daraus i. Chem. Ztg. 1891, Rep. S. 86.

[2]) l. c.

Der von dem unlöslichen Teile befreite Extrakt, mehrfach gelöst und wieder ausgeschieden, lieferte folgende Werte:

C = 78,74%
H = 9,64%
O = 11,62%

Der gereinigte Ätherauszug war bei gewöhnlicher Temperatur teigig, weich und schon bei 35° dünnflüssig. Zersetzung begann erst beim Erhitzen über 100°.

Nach möglichster Entfernung des Äthers aus der Kohle wurde mit Alkohol extrahiert, wobei die Extraktausbeute 0,25% betrug. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein dunkelbraunes Harz zurück, welches beim Zerreiben ein hellbraunes Pulver lieferte. Der angenehm aromatisch riechende Körper schmolz zwischen 48 und 50°. Zersetzung trat erst über 100° ein. Die Analyse ergab:

C = 72,52%
H = 10,08%
O = 17,40%

Bei der Behandlung der Kohle mit Chloroform nach vorangegangener Extraktion mit Äther und Alkohol erhielt der Verfasser bis zu 0,75% einer dunkelbraunen pechglänzenden Masse von schwachem Geruche nach Steinkohlenteer. Bei 90° begann Zusammensinterung des braunen Pulvers, bei 85° vollständige Schmelzung. Zersetzung begann beim Erhitzen auf 145°. Die Analyse ergab:

C = 78,82%
H = 8,56%
O+Sp.N = 9,97%
S = 2,65%

Nach vollkommener Extraktion mit den genannten Lösungsmitteln führte die Analyse der Kohle zu nachstehenden Werten auf aschefreie Substanz berechnet:

C = 74,00%
H = 7,47%
O+N = 20,09%
S = 1,14%

Die mit Äther ausziehbare und beständige Substanz erwies sich bei zwei ganz verschiedenen Kohlenarten als gleichartig, was vielleicht zur Annahme einer reinen chemischen Verbindung berechtigen könnte.

Siepmanns Versuche über den Einfluß dieser löslichen harzartigen Bestandteile auf die Schmelzbarkeit der Kohle ergaben folgendes[1]):

---

[1]) P. Siepmann, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1891, 39, 26.

Die nicht extrahierte Kohle mit 80,31 C zeigte eine Tiegelkoksausbeute von 69, 94%; der Koks war gut geschmolzen. Beim Vergleich dieser Probe mit der extrahierten Kohle sowohl, als auch mit solcher, welche während der ganzen Extraktionsdauer auf die Siedetemperatur des jeweilig benutzten Lösungsmittels erhitzt war, wies die von dem in Äther löslichen Bestandteil befreite Kohle dieselbe Ausbeute und Schmelzbarkeit auf. Der Koks der während 12 Stunden auf 33 und 50° erhitzten Kohle war ebenfalls von dem ersteren nicht zu unterscheiden. Das gleiche galt in bezug auf Schmelzbarkeit von der Kohle, die vollkommen auch von der im Alkohol ausziehbaren Masse getrennt war, und der während 28 Stunden auf 87,5° erhitzten Kohle. Das Aussehen der beiden letzten Koks unterschied sich insofern von dem der anderen, als die ersteren silbergrauen Metallglanz zeigten, während die letzteren ganz matt und schwarz waren. Die Koksausbeute der erhitzten Kohle war um einige Zehntel Prozent gestiegen.

Schließlich wurden die vollkommen mit Chloroform ausgezogene Kohle und solche, welche 44 Stunden auf 78,5° erhitzt war, der Verkokung unterworfen und die Rückstände verglichen. Die nicht extrahierte Kohle gab einen wohl geschmolzenen, aber fast schwarz aussehenden Koks von 0,75% höhrer Ausbeute, während die extrahierte Kohle nur ganz schwache Spuren von Sinterung zeigte und eine über 1% höhere Ausbeute lieferte.

Auch eine andere gut backende westfälische Kohle (Zeche Victor), deren Ätherauszug dieselbe Zusammensetzung wie bei der erwähnten Kohle hatte, zeigte nach der Behandlung mit Äther, Alkohol und Chloroform nur noch geringste Spuren der Schmelzbarkeit. Ein pennsylvanischer und zwei ebenfalls nicht schmelzbare westfälische Anthrazite (von den Zechen Langenbrahm und Heinrich), der Extraktion unterworfen, ergaben nur Gelbfärbung des Chloroforms.

Ein aufs feinste gepulverter Anthrazit mit dem Extrakt einer gut backenden Kohle im gefundenen Verhältnis innig vermengt und der Tiegelprobe unterworfen, zeigte auch keine Schmelzung, wohl aber war wieder gesteigerte Schmelzbarkeit, allerdings in geringem Grade, bei einer extrahierten Kohle bemerkbar, wenn ihr der mit Chloroform entzogene Bestandteil wieder zugeführt wurde. Andererseits gibt es Gaskohlen von hohem Gehalt an harzartigen Bestandteilen, die einen geringen Grad von Schmelzbarkeit aufweisen.

Die Versuche Siepmanns lassen hiernach zwar einen Einfluß der harzartigen Körper auf die Schmelzbarkeit der Kohlen tatsächlich erkennen, aber sie zeigen, daß die harzartige Substanz die Schmelzbarkeit nur dem Grade nach beeinflußt, nicht aber sie bedingt.

Nach Donath[1]) rührt das Backen der Steinkohle von pechartigen

[1]) Österr. Zeitschr. 1907, S. 132.

Produkten der Kohle, sowie andererseits von den Abbauprodukten der Proteïnstoffe des ursprünglichen Materials her, deren Mengen mit dem Stickstoffgehalt, sowie nicht minder mit dem Gehalt an organischem Schwefel zusammenhängen, so daß die Summe der beiden auch zum Teil mit der Backfähigkeit in gewisser Beziehung steht. Es ist letzteres ohne weiteres nicht ganz von der Hand zu weisen, da z. B. bei den folgenden Koks die Gehalte an organischem Schwefel der Backfähigkeit der betreffenden Kohlen entsprechen:

	organ. S
Westfälischer Koks. . . .	0,972%
Niederschlesischer Koks .	0,766%
Saarkoks	0,493%
Oberschlesischer Koks . .	0,446%

Der Verkokungsvorgang spielt sich nach Donath[1]) etwa wie folgt ab:

„Zunächst kommt bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein Gemisch von Körpern zum völligen Schmelzen, die aus den Abbaustoffen der harzigen und fetten Bestandteile des Urmaterials sowie aus gewissen, durch spätere Polymerisation pechartig gewordenen Produkten der Druckdestillation bestehen.

Diese bei Beginn der Erhitzung bald schmelzenden Körper zersetzen sich ohne Zurücklassen eines kohligen Rückstandes. Die Zersetzungsprodukte wirken auf die Abbaustoffe der Zellulose als Hauptbestandteile der Kohle sowie der der Proteïnstoffe chemisch ein, sie gewissermaßen zu einer kohlenartigen Verbindung oder zu einem mehr homogenen Gemisch von Verbindungen verkittend. Bei höherer Temperatur kommen auch die Abbauprodukte der Proteïnstoffe zum völligen Erweichen, wobei die Schmelzen abermals verkittend einwirken, und geben bei der späteren völligen Entgasung die feuerbeständigen schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen, die in jedem Koks anzutreffen sind, und deren nähere Zusammensetzung derzeit völlig unbekannt ist."

Man geht nicht fehl, den vorliegenden Stand der Wissenschaft dahin zusammenzufassen, daß die Schmelzbarkeit der Steinkohle und ihre Backfähigkeit nicht durch ein einziges Moment bedingt sind, sondern daß hier verschiedene Ursachen mitsprechen, die je nach ihrem Überwiegen die Verkokungsfähigkeit in verschiedener Weise beeinflussen.

[1]) Vgl. „Stahl und Eisen" 1914, 8. I, S. 61.

III. Beziehungen zwischen Backfähigkeit und Aufblähung, Koksausbeute, Verwitterung, Aschengehalt der Kokskohle, sowie Verkokungstemperatur. Theoretische und praktische Koksausbeute. Zusammensetzung und Koksausbeute der Kokskohlen.

Die Backfähigkeit der Steinkohlen wechselt sehr, sie weist in den verschiedenen Kohlenbecken einen verschieden hohen Grad auf. Im allgemeinen teilt man die Steinkohlen auf Grundlage der Schmelzbarkeit und unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Koksausbeute, sowie der Flammbarkeit, wie folgt ein. (Die Reihenfolge der Typen entspricht zugleich der Lagerung.)

Tabelle I.

Kohlentype	Elementare Zusammensetzung			$\frac{O+N}{H}$	Koksausbeute	Koksaussehen	Spez. Gewicht	Verdampfungsvermögen pro kg reiner Kohle bei 112° C und Wasser von 0°
	% C	% H	% O+N		%			
I. Trockene Steinkohle mit langer Flamme (Flammenkohle)	75 bis 80	5,5 bis 4,5	19,5 bis 15,0	4—3	55 bis 60	pulverförmig od. höchstens zusammengefrittet	1,25	6,7—7,5 kg
II. Fette Steinkohle mit langer Flamme (Gaskohle)	80 bis 85	5,8 bis 5,0	14,2 bis 10,0	3—2	60 bis 68	geschmolzen, aber stark zerklüftet	1,28 bis 1,3	7,6— 8,3 „
III. Eigentliche fette Kohlen (Schmiedekohlen)	84 bis 89	5,0 bis 5,5	11,0 bis 5,5	2—1	68 bis 74	geschmolzen, bis mittelmäßig kompakt	1,3	8,4— 9,2 „
IV. Fette Steinkohle mit kurzer Flamme (Kokskohle)	88 bis 91	5,5 bis 4,5	6,5 bis 5,5	1	74 bis 82	geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet	1,3 bis 1,35	9,2—10,0 „
V. Magere oder anthrazitische Steinkohle	90 bis 93	4,5 bis 4,0	5,5 bis 3,0	1	82 bis 90	gefrittet oder pulverförmig	1,35 bis 1,4	9,0— 9,5 „

Muck unterscheidet bei westfälischen Kohlen nach dem Koksaussehen nachstehende Typen:

Kohlenart:	Koksaussehen:
I. Sandkohle	pulverig, wie das angewandte Kohlenpulver aussehend.
II. gesinterte Sandkohle .	etwas gesintert, d. h. zum Teil noch pulverig.
III. Sinterkohle	gesintert, aber nicht aufgebläht, einem nicht aufgegangenen Kuchen gleichend.
IV. backende Sinterkohle .	gesintert und etwas aufgebläht, einem wohlgeratenen Brotleib gleichend.
V. Backkohle	vollkommen geschmolzen und stark aufgebläht, einer Kartoffel ähnlich gestaltet,

Die Form der Verkokungsrückstände der westfälischen Kohlen veranschaulicht Muck[1]) durch nebenstehende Figuren, bei denen die stark ausgezogenen Konturen die Tiegelkoks der Normalprobe (starke Erhitzung) und die punktierten Konturen die der Blähprobe (schwache Erhitzung) darstellen und zwar in halber natürlicher Größe, bezogen auf 1 g fein gepulverte Kohle. Die mit punktierten Linien verbundenen Zahlen entsprechen den ungefähren Koksausbeuten. (Fig. 7.)

Der verschiedene Aufblähungsgrad der Kokskuchen erklärt sich durch den verschiedenen Schmelzbarkeitsgrad bzw. Flüssigkeitsgrad der schmelzenden Kohle.

Die Kohlen 1, 2, 3 und 8	schmelzen gar nicht oder nur unvollkommen, blähen daher auch nicht.
Die Kohlen 4 und 5 . .	bilden beim Schmelzen eine zähflüssige Masse und blähen infolgedessen auf.
Die Kohlen 6 und 7 . .	schmelzen zu einer dünnflüssigen Masse, blähen daher weniger.

Nach dem Gehalt an Bitumen (vergasbaren Bestandteilen) teilt man bekanntlich die Kohlen — zugleich auch dem geologischen Alter entsprechend — folgendermaßen ein:

1.	5 —10 %	flüchtige Bestandteile	magere anthrazitische Kohle (geologisch die älteste).
2.	10 —15,5%	„ „	gasarme (alte) Sinterkohle.
3.	15,5—33,3%	„ „	gasarme (alte) Backkohle.
4.	33,3—40 %	„ „	gasreiche (junge) Backkohle.
5.	40 —44,4%	„ „	gasreiche (junge) Sinterkohle.
6.	44,4—50 %	„ „	gasreiche (junge) Sandkohle (geologisch die jüngste).

Es findet von der geologisch jüngsten Kohle, sowie von der geologisch ältesten eine gleichmäßig ansteigende Zunahme der Backfähigkeit statt, die bei den mittleren Kohlen (3 und 4) ihren Höhepunkt erreicht; jedoch bleibt hierbei die verschiedenartige Bedeckung der Flöze praktisch von bedeutendem Einfluß. Bei wachsender Mächtigkeit des Deckgebirges eignen sich geologisch ältere Kohlen mehr zur Verkokung, bei Verminderung der Mächtigkeit des Deckgebirges geologisch jüngere Kohlen.

So ist die Umwandlung der Kohle von Osten nach Westen in Westfalen — nämlich der Sandkohle der Bochumer und Wittener Mulde zur Sinterkohle und dieser zur Backkohle — auf die verschiedenartige Bedeckung der Flöze zurückzuführen, d. h. auf die Mächtigkeit der überlagernden Gebirgsschichten.

Im besonderen zeigt im Ruhrrevier nach Potonié[2]) bei Sätteln

[1]) Muck, Steinkohlenchemie, S. 26.
[2]) Potonié, Entstehung der Steinkohle 1910, S. 104.

die Kohle in der Sattellinie vielfach geringeren Gasgehalt als die Kohle desselben Lagers in anderen Partien.

In Obernkirchen ferner findet sich ein sehr gleichmäßig liegendes Kohlenlager, das dort, wo Schieferton das Deckgebirge bildet, gasreiche und verkokungsfähige Kohle aufweist, während dort, wo Sandstein überlagert, die Kohle gasarm und nicht verkokbar ist.

Im Aachener Revier läßt sich die Steinkohle in der stark bedeckten Partie gut verkoken, die in den höher liegenden Partien dagegen zeigt Magerkohlencharakter.

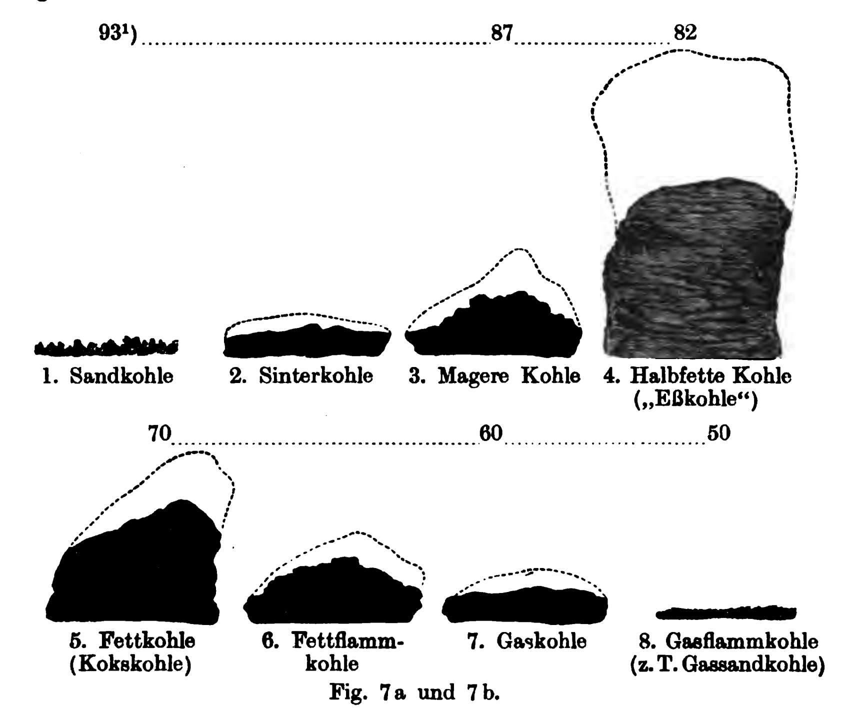


Fig. 7a und 7b.

Andererseits sind auch (vgl. Gruner[2]) wiederum vielfach die oberen hängenden Flöze reicher an flüchtigen Bestandteilen, d. h. ärmer an Koksausbeute, als die unteren, liegenden.

Die „grande couche“ zu Rive de Gier führt im östlichen Teil des Beckens Gaskohle, im westlichen dagegen anthrazitische Kohle.

Im Becken von Ahun (Dép. Creuse) gibt ein und dasselbe Flöz in der Mitte des Beckens magere und an den beiden Enden (ca. 3000 m Entfernung) Fettkohle.

[1]) Die mit punktierten Linien versehenen Zahlen bezeichnen die entsprechenden ungefähren Koksausbeuten.

[2]) Gruner, Annales des Mines 1873, IV, 169.

Die schottischen Steinkohlenablagerungen führen Flammkohlen, obwohl sie der unteren Steinkohlenformation angehören; die Steinkohlen der Alpen sind dagegen selbst in den jüngsten Teilen der kohleführenden Formationen anthrazitisch.

Es steht also die Verkokbarkeit der Steinkohle wesentlich auch mit in Beziehung zu dem durch tektonische oder andere Verhältnisse bewirkten leichteren oder schwereren Zugang der Atmosphärilien.

Sehr anziehend äußert sich in dieser Hinsicht über diesen Wechsel in der Backfähigkeit der Kohle ein und desselben Beckens und ein und desselben Flözes Gaebler[1]) unter Berücksichtigung der oberschlesischen Verhältnisse, indem er sagt:

Langjährige Beobachtungen haben ergeben, daß der Gasgehalt der Steinkohlenflöze weder zum Deckgebirge des Karbons, noch überhaupt zum fertig abgelagerten Karbon in Beziehung steht, da in diesem Falle nicht gasreiche mit gasarmen Flözen wechsellagern können. Vielmehr barg schon der Werdeprozeß die Entscheidung, ob und wo ein Flöz gasreich sein würde. Nun kann aber der Gasgehalt der einzelnen Flöze unmöglich von den Pflanzen, aus welchen sie entstanden sind, abhängen, da die Karbonflora sehr einförmig war und wir ferner das eine Sigillarienflöz Backkohle, das andere darüber oder darunter liegende Sigillarienflöz aber Magerkohle schütten sehen. Folglich müssen für die Backfähigkeit eines Flözes äußere Einflüsse im Verlauf seines Werdens bestimmend gewesen sein, nämlich der Zeitraum, während dessen die verkohlenden Pflanzenmassen der atmosphärischen Luft ausgesetzt waren, also der nicht gebundene Wasserstoff entweichen und durch atmosphärische Luft oder Sauerstoff und Stickstoff ersetzt werden konnte.

Das längere oder kürzere Freiliegen eines Kohlenflözes ist nun aber abhängig gewesen von der Richtung, in welcher die es jetzt als Schiefer oder Sandstein überlagernden Schlammkegel in das Becken eingeschwemmt worden sind. Da z. B. die Ostrauer und die Sattelflözschichten sich unter Einströmungen hauptsächlich aus Westen aufgebaut haben, muß jede ihrer Kohlenbänke zuerst im Westen von Schlamm und Geröll bedeckt worden und längst dem Einfluß der atmosphärischen Luft entzogen gewesen sein zu einer Zeit, wo sie im Osten noch vollständig bloßlagen und das Entweichen des nicht gebundenen Wasserstoffs gestatteten. Nur so ist es zu erklären, daß die Gas- und Backkohlenflöze der Ostrauer und Sattelflözschichten hauptsächlich im Westen und Südwesten des Beckens auftreten und daß manches ausgezeichnet backende Flöz derselben, in östlicher Richtung immer magerer werdend, in Sinter- und schließlich Sandkohle übergeht.

Während also die Flöze des unteren produktiven Steinkohlengebirges und der Sattelflözschichtung nach Westen hin an Backfähig-

[1]) Oberschlesisches Steinkohlenbecken. S. 31.

keit zunehmen, dürfte dies bei den Flözen des oberen produktiven Steinkohlengebirges, das sich vorzugsweise unter Einschwemmungen aus Süden abgelagert hat, in südlicher Richtung der Fall sein. Es ist anzunehmen, daß die Schichten über den Sattelflözen, welche im Norden lediglich Sandkohlen und erst in der Rudauer Mulde Sinterkohlen aufweisen, bei Orzesche und Czerwionka, bei Sohrau und Jastrzemb eine größere Anzahl backfähiger Flöze enthalten und daß diese Teile des Beckens dereinst den Bedarf Oberschlesiens an Backkohlen decken werden.

Ein Bild von der Verkokungsfähigkeit der Saarkohle gibt die folgende Übersicht[1]):

Verkokbarkeit der Saarkohle.
(Durchschnittswerte auf Reinkohle umgerechnet und bezogen.)

	Hygroskopisches Wasser in %	Aschengehalt d. lufttrockenen Kohle in %	C		H		Koksausbeute aus aschen- und wasserfreier Reinkohle %	Verbrennungswärme in Kal.
			Rohkohle %	Reinkohle %	Rohkohle %	Reinkohle %		
1. Magerkohlen	5,72	9,80	65,76	77,81	4,27	5,06	59,76—64,66	7561—7824
2. Obere Flammkohlen	4,83	6,65	70,24	79,32	4,55	5,13	51,81—68,93	7309—8261
3. Untere Flammkohlen	3,57	5,17	74,09	81,16	4,91	5,37	56,38—63,95	7595—8265
4. Fettkohlen	2,06	5,04	78,75	84,74	4,99	5,36	59,46—71,22	8053—8786

A. Schondorff[2]) teilt die Saarkohle auf Grund der Aufblähung in fünf Gattungen. Es zeigt sich die freie Oberfläche des im Platintiegel hergestellten Kokskuchens:

Rauh, überall oder doch bis nahe zum Rande locker	I. Sandkohle,
feinsandig, fest gesintert, nur in der Mitte locker	II. gesinterte Sandkohle,
schwarz, überall fest gesintert	III. Sinterkohle,
grau und fest, knospenartig aufbrechend	IV. backende Sinterkohle,
glatt, metallglänzend und fest	V. Backkohle.

Die Schondorffsche Kohleneinteilung nimmt keine Rücksicht auf die Koksausbeute, so daß z. B. die Klasse I sowohl Anthrazit mit 90% Koksausbringen (und 2—3% O), als auch schottische Splintkohle mit 55% Koksausbringen (und ca. 15% O) umfaßt.

In Westfalen entspricht nach Muck[3]) im Durchschnitt — bei nur wenig differierendem freiem Wasserstoff — der starken Aufblähung:

[1]) F. Okorn, Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch, Leoben 1907, S. 51.
[2]) Koksausbeute und Backfähigkeit der Saarkohlen. Preuß. Zeitschr. 23, 135.
[3]) Muck, Steinkohlenchemie. S. 34.

1. geringerer Gesamtwasserstoff,
2. geringerer gebundener Wasserstoff (resp. Sauerstoff),
3. größere Koksausbeute.

Diese Regeln gelten jedoch nur für Ruhrkohlen. Beziehungen zwischen dem Aufblähungsgrad und der prozentischen Zusammensetzung der Kohlen sind bisher durchgreifend nicht festgesetzt worden. Aller Wahrscheinlichkeit nach läuft aber bei Backkohlen überall die größere Koksausbeute mit der stärkeren Aufblähung parallel.

Daß der vielfach als richtig angesehene Satz von dem bestimmenden Einfluß des disponiblen Wasserstoffs auf den Aufblähungsgrad keine allgemeine Gültigkeit besitzt, zeigt nachstehender Vergleich Mucks[1]) von je zwei Kohlen mit annähernd gleich hohem Gehalt an disponiblem H:

	Ia	Ib	IIa	IIb
% C	85,304	92,115	87,303	82,833
% H	4,863	4,377	5,572	5,819
% O + N	9,833	3,508	7,125	11,348
	100,00	100,00	100,00	100,00
auf 1000 C kommen disponible H	42,60	42,75	53,62	53,13
Aufblähung des Koks	sehr stark	sehr schwach	sehr stark	sehr schwach

Die Verkokungsfähigkeit der Steinkohlen erscheint bei Kohlen von 70—80% Koksausbeute am größten. Kohlen von sehr hohem (82—97%) oder von sehr niedrigem Koksausbringen sind nicht mehr backend. Die Koksausbeute der Kohlen nimmt in Westfalen in der Regel von den liegenden nach den hangenden Flötzen ab. Für Saarkohlen fand A. Schondorff[2]) folgende Minimal- und Maximalwerte:

	Koksausbeute
Backkohle	60,93—71,80
Backende Sinterkohlen	60,35—70,66
Sinterkohlen	56,44—74,76
Gesinterte Sandkohlen	59,89—71,02
Sandkohlen	59,34—81,95

Ruhrkohlen haben ein bedeutend größeres Ausbringen, wie die folgende Übersicht[3]) auf S. 59 ergibt.

Die kohlenstoffreicheren und gasärmeren Kohlen (kurzflammige Backkohlen) haben eine größere Koksausbeute, als die freilich besser backenden, aber gasreicheren gewöhnlichen langflammigen Backkohlen. Denn der Verkokungsprozeß stellt sich bezüglich des Ausbringens um so

[1]) Muck, Chem. Aphorismen.
[2]) A. Schondorf, l. c.
[3]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1904, Nr. 20.

lohnender, je näher die backenden Kohlen in ihren Eigenschaften den anthrazitischen stehen.

Verkokungsfähigkeit der Ruhrkohle.

Kohlenart	C (bei 90° getrocknete, aschenfreie Kohle) %	Disp. H. (bei 90° getrocknete, aschenfreie Kohle) %	Asche %	Gasausbringen aus 100 kg lufttrockener, roher Kohle bei 10° C und Normaldruck cbm	Koksausbringen aus der aschefreien Kohle %	Beschaffenheit des Koks
1. Backende Gaskohlen (hangende Flözpartie)	79,22—85,80	4,14—6,56	5,35	27,8—28,3	50,38—70,00	gesintert, gut gebacken
2. Fett- od. Backkohlen (mittl. Flözpartie)	79,88—88,80	4,29—5,16	2,57—5,03	geringer als bei 1.	71,74—82,66	sämtlich gut geschmolzen
3. Magere bis anthrazitische Kohlen, Eß- u. Sandkohlen (liegende Flözpartie)	89,51—94,54	3,05—4,90	2,42—3,31	geringer als bei 1.	83,35—91,00	nicht gut geschmolzen, gesintert bis pulverförmig

Infolgedessen vermischt man schlecht backende, aber kohlenstoffreiche Steinkohlen, auch Anthrazite bis zu 40 und 50% mit gut backenden, aber gasreichen, um hierdurch ein geeigneteres Material für die Verkokung zu gewinnen. Diese Vermischung verschiedener Steinkohlensorten wird natürlicherweise durch den feinstückigen Zustand erleichtert, in welchem die aufbereiteten Kohlen zur Verkokung gelangen. Zu beachten ist aber, daß der Zusatz der Magerkohle oder Anthrazit unbedingt eine innige und gleichmäßige Mischung der beiden Kohlensorten erfordert, sonst fällt der Kokskuchen an den Stellen, wo zuviel Magerkohle oder Anthrazit vorliegt, leicht auseinander.

Gasreiche, leicht backende Steinkohlen geben infolge ihres starken Aufblähens poröse, spezifisch leichte Koks mit weichen Porenwänden, welche sich leicht zerreiben lassen, gasärmere Backkohlen erbringen dichte, spezifisch schwerere Koks.

Auch aus diesem Grunde ist eine Mischung der Kohlen je nach den Umständen sehr zweckdienlich. Will man von gasreichen, leicht backenden Steinkohlen einen verhältnismäßig dichten Koks erhalten, so darf die Zersetzung nicht allzu beschleunigt verlaufen, und während derselben müssen die Kohlen einem starken Druck ausgesetzt werden, unter welchem der räumliche Inhalt der entweichenden Gase entsprechend vermindert wird.

Manche Fettkohlen blähen ferner derart auf, daß der Kokskuchen sich nicht oder nur schwer aus dem Ofen drücken läßt und so mindestens ein großer Ofenverschleiß entsteht; diesem starken Treiben

im Koksofen schafft man ebenfalls zweckmäßig durch Mischung mit gasreichen Fettkohlen Abhilfe. Auch Magerkohlen von sonst brauchbarer Backfähigkeit können die Eigenschaft des starken Blähens zeigen; in diesem Falle hilft ein Zusatz von gasreicher Kohle.

Wenn nun auch die Backfähigkeit der Steinkohle im allgemeinen parallel mit der Koksausbeute geht, so gibt es doch auch Kohlen von gleichem Koksausbringen, aber verschiedener Backfähigkeit. Z. B. können Cannel- und Bogheadkohlen (aus der karbonischen Formation) bei 58—43% Koksausbeute einen gutgebackenen Koks abgeben, während Braunkohlen bei derselben Koksausbeute sich nicht verkoken lassen. Nach A. Bauer[1]) ergaben Bogheadkohlen sogar mit 38 und 18% Koksausbringen noch gebackenen Koks. Andererseits erhielt A. Bauer aus tertiärer Braunkohle mit 59,5% Koksausbeute schön gebackenen grauen Koks und ferner aus japanischen Kreidekohlen mit 37—50% Koksausbeute teils mäßig gebackenen, teils fast etwa so gut gebackenen Koks, als wie aus bester Fettkohle.

Die Backkohlen eignen sich am besten zur Herstellung eines Koks von guter Beschaffenheit. Infolge der ihnen zukommenden backenden Eigentümlichkeit kann man selbst aus aschenreichen Backkohlen noch verhältnismäßig aschenarmen Koks darstellen, indem man sie zerkleinert und vor ihrer Verwendung zum Koksbrennen einer Aufbereitung unterzieht. Die Aufbereitung kann eine trockene oder nasse sein und bezweckt die Ausscheidung von Kohlenschiefer, Schwefelkies usw. Je nach dem spezifischen Gewicht wird sich zuerst Schwefelkies (5,1), dann Schiefer (2,4) und zuletzt die Steinkohle (1,35) in scharf gesonderten Schichten ablagern.

Die Aufbereitung der Steinkohle ist gemeiniglich notwendig, weil mit zunehmendem Aschengehalt die Backfähigkeit der Kohle abnimmt, indem dann die Aschenteilchen sich zwischen die Kohlenmoleküle schieben und durch Verminderung ihres Teigigwerdens das Zusammenbacken und Anhaften der bei der Verkokung zurückbleibenden Koksmoleküle verhindern. Stein[2]) fand jedoch eine Kohle mit über 21% Asche noch backend.

Der Aschengehalt der Steinkohle stammt teils aus der organischen Substanz, aus welcher die Kohle gebildet, teils besteht er aus Brandschiefer und sonstigen anorganischen Teilen, welche bei der Bildung der Kohle eingelagert sind, teils setzt er sich aus der Menge Berge und Steine zusammen, welche der Steinkohle bei der Gewinnung je nach der dabei angewandten Vorsicht und nach der Art des Gesteins zufällt. Letzterer Teil der Asche wird durch die Wäsche leicht und vollständig abgeschieden, ersterer läßt sich jedoch nicht entfernen. Was den Schiefer anbelangt, so mengt derselbe sich häufig so innig mit der Substanz der

[1]) A. Bauer, l. c.
[2]) Stein, l. c.

Kohle, daß er sich ebenfalls der mechanischen Abscheidung durch Aufbereitung entzieht.

Mit der Zunahme des Aschengehaltes wächst im allgemeinen die Koksausbeute, so ergaben Versuche von H. Schulze[1]) mit Waldenburger Kohle folgendes Bild:

Waldenburger Kohle

	Stückkohle		Kleinkohle	
	% Asche	% Koksausbeute	% Asche	% Koksausbeute
1.	2,9	70,7	5,3	71,4
2.	2,4	69,2	9,2	70,9
3.	2,3	67,7	13,7	71,8
4.	4,3	70,1	12,0	72,7
5.	6,1	70,7	18,4	73,2
6.	2,5	69,3	21,4	72,3

Bei Zusatz von Quarz zu Waldenburger Kohle erzielte derselbe Autor folgende Koksausbeuten:

Backkohle von Waldenburg mit

3,1%	Asche		zeigte	68,23%	Koksausbeute
11,7%	„	+ Quarz	„	68,54%	„
23,0%	„	„	„	69,61%	„
49,3%	„	„	„	72,40%	„
71,9%	„	„	„	71,82%	„

Da die Asche als inerte Substanz zur Wärmeentwicklung nichts beiträgt, sondern sich auf Kosten der glühenden Kohlen erwärmt, so wirkt sie auf eine Erniedrigung der Verkokungstemperatur hin und bedingt dadurch eine Erhöhung der Koksausbeute um mehrere Prozent. Mit wachsendem Aschengehalt der Kohle nimmt aber nicht nur die Koksausbeute zu, d. h. es entweichen nicht nur weniger Destillationsprodukte, sondern auch kohlenstoffärmere, wie beim Verkoken derselben, aber aschenärmeren Kohle; das Auftreten einer schwachleuchtenden Flamme und eines rußartigen Überzuges auf den Tiegelkoksproben läßt dies klar erkennen.

Die einzelnen Bestandteile der Asche wirken in der Weise auf die Backfähigkeit der Steinkohle ein, daß ein hoher Gehalt an Kieselsäure, Tonerde und Eisen wegen ihres hohen Schmelzpunktes die Backfähigkeit hindert; enthält die Asche dagegen mehr Kalk, so ist der Schmelzpunkt derselben ein niedriger, ein Umstand, der die Backfähigkeit fördert, indem an und für sich schlecht backende Kohleteilchen durch das Flußmittel der Asche zu einem dichten, gut aussehenden Koks zusammengebackt werden können.

---

[1]) Muck, Chem. Beiträge. S. 16.

Gehen wir auf den Einfluß der übrigen Bestandteile der Kohle auf die Höhe der Koksausbeute näher ein, so finden wir eine enge Beziehung zwischen letzterer und

1. dem Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff,
2. dem Gehalt an hygroskopischem Wasser,
3. dem Aschengehalt der Kohle.

Namentlich hängt das Ausbringen an Koks von der Menge des freien Wasserstoffs in der Kohle ab und von den daraus beim Verkokungsprozeß hervorgehenden besonderen Kohlenstoffverbindungen.

Der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff regelt das Mengenverhältnis der festen und gasförmigen Produkte der Entgasung insofern, als beim Verkoken Sauerstoff und Wasserstoff bis auf einen kleinen, im Koks verbleibenden Rest vollständig entweichen, und zwar der Sauerstoff mit dem entsprechenden Teil Wasserstoff als Wasser oder mit Kohlenstoff als Kohlendioxyd (bzw. Kohlenoxyd), während der übrigbleibende freie Wasserstoff überwiegend in Form verdichtbarer oder nicht verdichtbarer Kohlenwasserstoffe entweicht und nur zum kleineren Teil auch in den sauerstoffhaltigen Säuren und Basen des Teers enthalten ist. Um aber 1 Atom (= 12 Gewichtsteile) C in CO_2 zu verwandeln, braucht man 2 Atome (= 32 Gewichtsteile) Sauerstoff, dagegen braucht man nur 4 Atome (= 4 Gewichtsteile) Wasserstoff, um 1 Atom in CH_4 zu verwandeln. Es vermag also der freie Wasserstoff eine achtmal größere Menge Kohlenstoff zu verflüchtigen als Sauerstoff. Da schon in dem Methan oder Grubengas CH_4, dem kohlenstoffärmsten Kohlenwasserstoff, der Kohlenstoffgehalt 75% beträgt, so wirkt der freie Wasserstoff überaus ungünstig auf die Koksausbeute, dagegen günstig auf die Gasausbeute.

Es kann leicht der Fall eintreten, wo eine Kohle mit größerem Kohlenstoffgehalt und kleinerem Gesamtgehalte an Wasserstoff und Sauerstoff weniger Koks erbringt als eine Kohle, welche weniger Kohlenstoff, aber mehr Sauerstoff enthält. So besteht nach Dr. Muck von Zeche Hannover bei Bochum, Flöz 11, die Mattkohle aus:

84,740% C, 5,261% H und 9,999% O bei 63,80 Koksausbeute,

die Glanzkohle aus:

82,988% C, 5,301% H und 11,701% O bei 68,05 Koksausbeute.

Auf 1000 Kohlenstoff enthält aber:

die Mattkohle 47,33 freien und 14,75 gebundenen H,
die Glanzkohle 46,23 freien und 17,64 gebundenen H.

Also ruft die kleine Differenz von 1,10 freiem H und 2,89 gebundenem H pro 1000 C, die bedeutende, von fast 5% in der Koksausbeute hervor.

Bedingend für die Höhe der Koksausbeute ist bald der freie, bald der gebundene Wasserstoff (bzw. Sauerstoff). Nach Muck[1]) nimmt gemäß Tabelle II bei nahezu gleichem Gesamtwasserstoff die Koksausbeute ab mit

1. zunehmendem gebundenem Wasserstoff (resp. Sauerstoff),
2. abnehmendem freiem Wasserstoff.

Tabelle II.

Zusammensetzung der aschenfreien Kohle	Ia	Ib	IIa	IIb
% C	87,097	86,168	86,694	84,740
% H	3,941	3,921	5,387	5,261
% O + N	8,962	9,911	7,919	9,999
	100,00	100,00	100,00	100,00
Auf 1000 C kommen:				
dispon. H	32,38	31,11	50,71	47,53
gebund. H	12,84	14,40	11,41	14,75
Sa. H	45,22	45,51	62,12	62,08
Koks aus aschenfreier Kohle	83,65	78,13	70,50	63,08
Volumen des Koks . .	klein	klein	klein	klein
Herkunft der Kohle: Zeche	Westende	Massen	Prosper	Hannover

Bei nahezu gleichem freien Wasserstoff nimmt sie gemäß Tabelle III nahezu proportional ab mit dem zunehmenden Gesamtwasserstoff, und bei nahezu gleichem gebundenen Wasserstoff nimmt sie gemäß Tabelle IV mit zunehmendem freien Wasserstoff ab.

Tabelle III.

Zusammensetzung der aschenfreien Kohle	Ia	Ib	IIa	IIb
% C	92,115	85,304	93,035	82,988
% H	4,377	4,863	4,616	5,301
% O + N	3,508	9,833	2,349	11,711
	100,00	100,00	100,00	100,00
Auf 1000 C kommen:				
dispon. H	42,75	42,60	46,46	46,23
gebund. H	4,75	14,40	3,14	17,64
Sa. H	47,50	57,00	49,60	63,87
Koks aus der aschenfreien Kohle	85,89	72,67	83,63	68,05
Volumen des Koks . .	klein	groß	groß	klein
Herkunft der Kohle: Zeche	Westende	Prosper	Westende	Hannover

[1]) Muck, Steinkohlenchemie. S. 21.

Tabelle IV.

Zusammensetzung der aschenfreien Kohle	Ia	Ib	IIa	IIb
% C	89,905	89,572	86,159	85,746
% H	4,665	4,884	4,861	5,406
% O + N	5,403	5,544	9,025	8,853
	100,00	100,00	100,00	100,00
Auf 1000 C kommen:				
dispon. H	44,34	46,98	42,18	50,15
gebund. H	7,55	7,76	13,15	12,88
Sa. H	51,89	54,54	55,89	63,03
Koks aus der aschenfreien Kohle	81,54	80,11	79,51	61,35
Volumen des Koks . .	groß	groß	groß	klein
Herkunft der Kohle: Zeche	Westende	Westende	Massen	Hannibal

In wie ungleichem Maße ferner fast gleiche Mengen von disponiblem Wasserstoff bei fast gleichem Sauerstoffgehalt die Koksausbeute beeinflussen, d. h. Kohlenstoff verflüchtigen können, zeigen, ebenfalls nach Muck, folgende Kohlen:

Tabelle V.

Zusammensetzung der aschenhaltigen Kohle	I	II
%C	83,691	82,648
%H	5,127	5,131
%O + N	9,203	9,752
%Asche	1,978	2,469
Zusammensetzung der aschenfreien Kohle:		
% C	85,379	84,740
% dispon. H	4,057	4,011
% gebund. H	1,173	1,250
% Ges. H	5,230	5 261
% O + N	9,390	9,999
Auf 1000 C kommen:		
dispon. H	46,88	47,33
gebund. H	13,78	14,75
Sa. H	60,63	62,08
% Koks aus der aschenhaltigen Kohle . . .	66,99	64,05
% Koks aus der aschenfreien Kohle	66,32	62,06
% Hygroskopisches Wasser bei 15° C . . .	3,646	4,797
Aussehen des Koks	mäßig gebläht	sehr glatt
Herkunft der Kohle . . . . Zeche	Hannibal	Hannibal

Ähnlich wie der Wasserstoff wirkt auch der Sauerstoff auf die Höhe der Koksausbeute ein. Je mehr Sauerstoff[1]) in der Kohle vorhanden ist,

desto größer der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle,

„ „ die Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen und

„ kleiner die Koksausbeute,

wie die folgende Zusammenstellung nach Kolbe[2]) ergibt:

Einfluß des Sauerstoffgehaltes der Kohle auf die Koksausbeute.

Herkunft der Kohle	C	H	O	N	S	Asche	Feuchtigkeit	Flüchtige Bestandteile	Koks-ausbeute	Koksaussehen
Gardane	57,67	3,99	10,99	1,29	4,72	10,79	10,55	49,4	50,6	matt, gefrittet
Chapelle sous Dun	59,85	4,06	8,72	1,16	1,39	14,39	10,43	43,4	56,6	hell, gesintert
Bruay	78,07	4,99	8,22	1,55	0,85	3,96	2,36	37,9	62,1	glänzend, geflossen
Blanzy	68,66	4,57	8,55	0,89	0,70	13,70	2,93	34,6	65,4	do.
St. Etienne . . .	81,74	4,85	4,69	1,44	0,80	5,50	0,94	29,6	70,4	hell, geflossen, gebläht
Lens	82,83	4,77	4,62	1,25	0,89	4,66	0,98	28,0	72,0	do.
Ronchamp . . .	75,49	4,23	3,45	1,15	0,76	14,05	0,87	22,1	77,9	hell, geflossen, schwach gebläht
Grand Combe . .	77,47	4,16	3,16	1,65	2,29	10,53	0,74	20,2	79,8	hell, geflossen, gebläht
Meurchin	87,31	4,00	2,46	1,25	0,87	2,93	1,08	12,8	87,2	matt, gefrittet
Epinac	79,19	3,46	3,07	1,01	1,25	11,05	0,97	11,1	88,9	unverändert, pulverig
Ostricourt . . .	86,22	3,62	2,48	1,07	0,80	4,71	1,10	10,3	89,7	do.
La Mure	88,81	1,47	1,17	0,42	1,14	3,41	3,48	7,4	92,6	do.

Die Steinkohlen enthalten:

a) ungesättigte Verbindungen, die rasch Sauerstoff aufnehmen, der in die Zusammensetzung der Kohle eintritt und daher eine Gewichtszunahme der Kohlen hervorruft;

b) Verbindungen, die ebenfalls Sauerstoff aufnehmen, aber unter Abspaltung von CO_2 und H_2O, und daher eine Gewichtsabnahme der Kohlen bewirken.

Man hat daher bei der Verwitterung der Kohle zwischen einer Absorption von Sauerstoff und einer Oxydation durch Sauerstoff zu unterscheiden; erstere erfolgt bei niederer Temperatur und letztere bei höherer. Die Absorption stellt zunächst einen mechanischen Vorgang dar, indem eine Verdichtung des Sauerstoffs in der Kohle durch Flächenanziehung vor sich geht, der dann eine chemische Verbindung des Sauerstoffs mit der Kohlensubstanz nachfolgt, sobald eine Sättigung mit

[1]) Der O- und N-Gehalt der Kohle spiegelt sich im Pech wieder. Es enthalten nach Kolbe (S. 51) die aus jüngeren Kohlen gewonnenen Peche die höchsten Werte für O + N. Je größer ferner der H- und der S-Gehalt der Kohle, desto größer auch der des Peches.

[2]) Kolbe, Diss., Zürich 1908, S. 28.

Sauerstoff eingetreten ist. Neuer Sauerstoff wird dann aufgenommen je nach dem Fortschreiten der chemischen Vereinigung. Wird aber die mit Sauerstoff gesättigte Kohle erwärmt, so wird ein Teil des chemisch gebundenen Sauerstoffs wieder frei und die Oxydation schreitet dann wieder nach Maßgabe der Temperaturerhöhung weiter — die Flächenanziehung spielt dann nicht mehr eine Rolle.

Bei Erwärmung der Kohle unter 100° nimmt der Sauerstoffgehalt zu, der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt nehmen ab gemäß folgendem Beispiel, wo die Kohlen während 14 Tagen auf 70—80° erwärmt wurden.

Zusammensetzung der aschenhaltigen Kohle	Ia	Ib	IIa	IIb
%C	78,17	77,54	81,99	81,07
%H	4,95	4,79	4,92	4,71
%O + N	11,18	12,30	10,19	11,32
%Asche	5,70	5,37	2,90	2,90
	100,00	100,00	100,00	100,00
Zusammensetzung der aschenfreien Kohle:				
%C	82,90	81,94	84,44	83,49
%H	5,25	5,06	5,07	4,85
%O + N	11,85	13,00	10,49	11,66
Auf 1000 C kommen:				
dispon. H	45,48	41,92	44,52	40,37
gebund. H	17,85	19,83	15,49	17,73
Sa. H	63,33	61,75	60,01	58,10
Heizeffekt der aschenfr. Substanz	7932 WE	7741 WE	8084 WE	7842 WE
Zunahme an Gewicht		+1,01%		+0,25%
„ „ Sauerstoff		+1,28		+1,25
Abnahme an C		—0,13		—0,74
„ „ H		—0,14		—0,21

Beim Erhitzen der Steinkohle auf 180—200° erfolgt eine Gewichtszunahme, die nach bestimmter Zeit (z. B. 20 Std.) ihren Höhepunkt erreicht und bei weiterem Erhitzen erfolgt anfänglich eine Gewichtsabnahme, sodann aber bleiben Gewicht und Zusammensetzung der Kohle konstant. Durch das Erhitzen

1. ändert sich die chemische Zusammensetzung,
2. geht die Backfähigkeit der Kohle verloren, selbst bei den besten Kokskohlen, ohne daß aber das äußere Aussehen eine Änderung erfährt,
3. nimmt das spezifische Gewicht der Kohlen erheblich zu
4. nimmt die Hygroskopizität der Kohlen erheblich zu, wie aus nachstehenden Untersuchungen Richters[1]) hervorgeht:

[1]) Richters, Über eine eigentümliche Veränderung, welche die Steinkohle beim Erhitzen erleidet. Dinglers polyt. Journ. **195**, 315.

Tabelle VI.

Kohle	getrocknete Kohle				erhitzte Kohle				Beim Glühen der erhitzten Kohle verbleibender Rückstand	Glührückstand der erhitzten Kohle				Spez. Gew. der getrockneten Kohle	Spez. Gew. der erhitzten Kohle
	C	H	O + N	Asche	C	H	O + N	Asche		C	H	O + N	Asche		
1	84,69	3,97	5,38	6,01	78,44	2,62	13,50	5,44	77,4 %	88,23	1,25	3,52	7,00	1,327	1,495
2	84,03	3,57	7,10	5,30	78,14	2,72	13,62	5,52	77,5	88,04	1,23	3,60	7,13	1,319	1,496
3	86,99	4,26	4,97	3,78	77,98	2,55	14,28	5,19	78,1	90,67	1,15	3,64	4,54	1,280	1,479
4	81,52	4,34	10,44	3,70	72,66	2,39	21,93	3,02	67,54	89,10	0,65	5,72	4,53	1,288	1,469
5	82,12	4,64	10,88	2,36	74,32	2,82	20,75	2,11	68,52	91,77	0,83	4,40	3,00	1,275	1,453
6	79,59	4,74	10,75	4,92	70,84	2,63	21,50	5,03	67,59	87,03	0,90	5,46	6,61	1,299	1,471

Die Kohlen 1, 2 u. 3 nahmen nach 12stündigem Erhitzen zu um 4,24, 4,45 u. 4,07% an Gewicht
„ „ 4, 5 u. 6 „ „ 20 „ „ „ „ 4,62, 3,92 u. 3,24% „ „
und nach weiteren 5 „ „ ab „ 0,67, 0,63 u. 0,77%.

Bei Erreichung des Maximums der Sauerstoffaufnahme bei Erhitzung auf ca. 200° enthält die Kohle keinen disponiblen Wasserstoff mehr und es findet dann auch keine Oxydation des Kohlenstoffs mehr statt. Dies gilt jedoch nicht immer für sauerstoffarme Kohle — so nahm nach Richters[1]) eine Kohle mit nur 4,81% O nach 72stündigem Erhitzen fortwährend bis 8,45% O zu.

Nimmt der Wasserstoff nicht gleichzeitig entsprechend der Sauerstoffzunahme ab, was namentlich bei wenig über 100° zu geschehen pflegt, so tritt eine Verringerung der Koksausbeute durch die Verwitterung ein; überwiegt dagegen die Wasserstoffabnahme die Sauerstoffzunahme verhältnismäßig, so ergibt sich eine Vermehrung der Koksausbeute, besonders wenn die Oxydation weit über 100° stattfindet. In der Regel nimmt jedoch das Koksausbringen durch Verwitterung ab.

Die Verwitterung der Kohlen wächst im allgemeinen mit wachsender Hygroskopizität der Kohlen, wenn auch nicht genau proportional derselben; sie ändert im Anfang bei geringer O-Aufnahme die Backfähigkeit der Kohle nur wenig, je nach eintretender Erwärmung nimmt sie dann einen raschen oder weniger raschen Verlauf. Begünstigt wird die Verwitterung durch Anwesenheit von Schwefelkies in doppeltem Maße, weil dessen Oxydation nicht nur unter Volumenvergrößerung erfolgt, sondern auch mit einer Wärmeentwicklung, d. h. Temperaturerhöhung.

Je feinkörniger die Kohlen, desto mehr nimmt die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen zu und desto stärker sind die Wertverluste

[1]) Richters, Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens der Kohle zum Sauerstoff. Dinglers polyt. Journ. **193**, 51. Vgl. auch Hindrichs, Verhandl. der geologischen Reichsanstalt, Märzheft 1869.

beim Lagern der Kohle im Freien. (Die Oberfläche vermindert sich nur im quadratischen, das Volumen aber im kubischen Verhältnis.)

Der Gehalt an hygroskopischem Wasser vermindert naturgemäß prozentual die Koksausbeute; jedoch ermöglicht andererseits ein gewisser Wassergehalt ein dichteres Zusammensetzen der Kohle im Koksofen und vermittelt dadurch eine gleichmäßige Schmelzung der dichter nebeneinander gelagerten Kohlenteilchen. Die Backfähigkeit wird also durch einen gewissen Wassergehalt der Kohle erhöht, weil die nasse Kohle dichter liegt als trockene. Je geringer das spezifische Gewicht der Kohle, desto mehr tritt dieser günstige Einfluß des Nässegehaltes auf die Backfähigkeit der Kohle zutage. Da die amerikanische Kohle im allgemeinen schwerer ist als die deutsche, so ergeben dort trockene Kohlen einen ebenso guten Koks wie bei uns solche mit 10 bis 12% Wasser. Im Ruhrbezirk werden im besonderen bei zu niedrigem Wassergehalt der leicht- und schwerschmelzbaren Kokskohlen (unter 10%) schlechter Koks und geringe Ausbeute an Nebenprodukten erzielt, während bei einem höheren Wassergehalt (bis zu 14%) bessere Resultate erreicht werden.

Nach C. W. Meyer[1]) soll der im Wasser in Form von Ozon gelöst enthaltene Sauerstoff beschleunigend auf die Verwitterung der Kohlen einwirken. Der Ozongehalt kann dem Volumen nach im Wasser 36 mal bis 54 mal so groß sein wie in der Luft, in der sich höchstens ein Tausendstel befindet — was daher rührt, daß das in Frage kommende Wasser der Kohlen fast ausschließlich aus atmosphärischen Niederschlägen stammt, die aus hohen ozonreichen Luftschichten niederfallen, zumal auch die größte Regenergiebigkeit im allgemeinen mit Gewittern und daher zeitlich und ursächlich mit der stärksten Ozonbildung zusammenfällt; nicht minder kann sich auch bei Gewittern Wasserstoffsuperoxyd bilden und vom Regen gelöst werden, das dann in gleichem Sinne wie Ozon wirken würde.

Beim Einsetzen gestampfter Kokskohle gelangt nicht soviel Sauerstoff mit in den Koksofen, als wenn die Kohle locker eingefüllt wird, es verkleinert sich das scheinbare Volumen der Kohle und gleichzeitig vergrößert sich die Berührungsfläche der einzelnen Kohlenteilchen — dies dürfte sonder Zweifel mit von Einfluß auf die Erhöhung des Verkokungsvermögens gestampfter Kohle sein. Außerdem wird durch den geringeren O-Gehalt der Verlust an C geringer, d. h. die Koksausbeute höher[2]). Je sorgfältiger ferner die Kohlenmasse im Ofen eingeebnet wird, je weniger Erhöhungen also im Koksofen zurückbleiben, desto günstiger für die Koksausbeute.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 1906. 19. Mai.

[2]) F. Simmersbach, Die Bedingungen des Koksbrennens. Gelsenkirchen (Bertenburg) 1889.

Einfluß der Verwitterung auf die chemische Zusammensetzung der Kokskohlen[1]).

(Die Kohlen wurden im Freien an trockenen Orten 1 Jahr gelagert. Die Analysen beziehen sich auf trockene, aschefreie Kohle.)

	% C	% H	% O+N	% S	% P
I. Kokskohle von La Louvière:					
Die Untersuchung ergab					
im 1. Monat	87,42	5,32	6,03	1,222	0,008
„ 4. „	87,12	5,30	6,38	1,192	0,008
„ 7. „	87,00	5,04	6,96	0,996	0,004
„ 9. „	86,93	5,00	7,07	0,997	0,0034
„ 12. „	86,80	4,70	7,78	0,717	0,003
„ 13. „	86,50	4,69	8,12	0,687	0,003
Zu- oder Abnahme	—0,92	—0,63	+2,09	—0,535	—0,005
II. Kokskohle von Ghlin-les-Mons:					
Die Untersuchung ergab					
im 1. Monat	89,60	4,73	4,38	1,286	0,004
„ 4. „	87,35	4,62	6,81	1,217	0,003
„ 6. „	87,00	4,55	7,35	1,097	0,003
„ 9. „	86,67	4,23	7,98	1,117	0,0033
„ 13. „	86,60	4,18	8,26	0,957	0,003
Zu- oder Abnahme	—3,00	—0,55	+3,88	—0,329	—0,001
III. Magerkohle von Fontaine l'Évêque:					
Die Untersuchung ergab					
im 1. Monat	89,40	3,30	6,30	0,992	0,008
„ 4. „	89,23	2,69	6,94	1,132	0,008
„ 7. „	89,20	2,75	7,05	0,994	0,006
„ 9. „	87,70	2,73	8,86	0,705	0,005
„ 12. „	87,53	2,43	9,34	0,695	0,005
„ 13. „	87,36	2,20	9,76	0,675	0,005
Zu- oder Abnahme	—2,04	—1,10	+3,46	—0,317	—0,003

Die prozentuale Veränderung der einzelnen Bestandteile stellt sich daher wie folgt:

	H	O+N	S	P
ad I.	−12%	+34%	−43%	−62%
„ II.	−11%	+88%	−26%	−25%
„ III.	−33%	+55%	−32%	−37%

Das Korn der Kokskohle soll in der Regel nicht größer als 4 mm sein. Ist das Korn größer als 4 mm und ungleichmäßig, so zieht es ohne Zweifel stärkeren Abbrand an Kohlenstoff im Ofen nach sich. Je feiner das Kohlenkorn ist, desto dichter wird der Koks, und desto geringere Brennstoffverluste erzielt man durch Abbrand. Feingemahlene Kohle und sogar Kohlenschlamm, auch selbst aschereicher,

[1]) Nach Grünwald, „Belgische Kohlen und Koks" 1905.

geben einen sehr dichten Koks, welch letzterer selbstredend zu metallurgischen Zwecken unbrauchbar ist. Je näher die Stücke liegen, je kleiner und je mehr sie gepreßt sind, desto leichter backen sie zusammen. Je gröber das Kohlenkorn, desto geringer die Kohlenoberfläche und desto geringer die Berührungsfläche.

Es ist indes keineswegs unbedingt notwendig, die Kohle bis auf Pulverform zu bringen, um einen guten metallurgischen Koks zu erhalten; vielmehr hängt es von der Beschaffenheit der Kohle ab, ob man gröberes oder feineres Korn zu wählen hat. Vor allem aber müssen gröbere und feinere Kohlenteilchen dicht zusammenliegen, daß alle Hohlräume ausgefüllt werden. Je größer und je dichter die Kohlencharge im Koksofen, desto besser, weil dann die günstige Wirkung der Verkokungsnaht stärker in die Erscheinung treten kann.

Der Hitzegrad und die Schnelligkeit, mit der die Maximaltemperatur der äußeren schon gebildeten Kokskruste und der Verkokungsnaht erreicht wird, kann die Backfähigkeit wesentlich beeinflussen. So geben Kohlen mit geringer Backfähigkeit bei allmählicher Erhitzung eine leicht zerbröckelnde Koksmasse, bei rascher Erhitzung dagegen einen harten Koks, weil die Kohlenwasserstoffe im ersteren Falle als Gase und Dämpfe entweichen, während sie zum großen Teil zu Pech zerlegt werden, wenn man sie durch die äußere Koksschicht von hoher Temperatur passieren läßt. Bei Fettkohlen hingegen erhält man durch rasches Erhitzen infolge des großen Volumens der frei werdenden Gase eine schaumige, aufgeschwellte Masse. Die große Schnelligkeit der Gasentwicklung während der ersten Verkokungsperiode zieht sowieso ein Aufblähen der geschmolzenen bzw. teigig gewordenen Kohlenmasse besonders an der Oberfläche der Kohlencharge nach sich.

Leichtschmelzbare Kohlen (gute Fettkohlen mit einem Tiegelausbringen von ca. 70—80% in der Reinkohle) liefern schon bei verhältnismäßig niedriger Verkokungstemperatur einen großstückigen, guten Hochofenkoks (und zwar wird der Koks hierbei großstückiger, wie bei sehr heißem Ofengang).

Schwerschmelzbare Kohlen (sowohl gasarme mit einem Tiegelausbringen über 80%, als auch gasreiche mit einem Tiegelausbringen unter ca. 63% in der Reinkohle) liefern in der Regel nur bei ziemlich heißem Ofengang einen brauchbaren harten Hochofenkoks.

Nach Dr. Muck[1]) haben solche Kohlen, die bei schwächerem Erhitzen im Tiegel entweder mangelhaft geflossenen Kokskuchen liefern oder Neigung zu stärkerem Aufblähen zeigen, unbedingt einen heißen Ofengang nötig, widrigenfalls erhält man schaumige, bröcklige Koks von mehr rußschwarzem als metallischglänzendem Aussehen. Andererseits ist heißer Ofengang für solche Kohlen, die sowohl bei stärkerem,

[1]) Muck, l. c.

als auch bei schwächerem Erhitzen nur wenig sich aufblähen, nicht unbedingt notwendige Bedingung, wenn er auch stets günstig einwirkt.

Je schwieriger aber die Steinkohle backt, um so höher muß die Temperatur sein, und desto schneller muß der Verkokungsprozeß verlaufen, um brauchbaren Koks zu erzielen. Es wird also der Verlauf des Verkokungsprozesses stets durch die Zusammensetzung der Kokskohle bedingt.

Der Brauchbarkeit einer Steinkohle zur Verkokung vergewissert man sich im Laboratorium durch Bestimmung der Backfähigkeit und Koksausbeute. Bezüglich der Methoden sei auf Kap. X, Anhang, hingewiesen.

Es leuchtet ein, daß eine Bestimmung der Koksausbeute durch Laboratoriumsversuche nicht vollkommen sein kann, wie denn auch das theoretische Ausbringen an Koks im allgemeinen niedriger bleibt als das wirkliche Ofenausbringen bei heißgehenden Öfen und normalem Betriebe.

A. Bauer setzt die Mehrausbeute im Koksofen gegen die Mucksche Tiegelprobe:

1. für Anthrazit etwa 1%
2. „ Backkohle von 83% nach Muck 1—2%
3. „ „ „ 80% „ „ 3%
4. „ „ „ 75% „ „ 4—6%
5. „ „ „ 70—65% „ „ 5—7%

Je mehr flüchtige Bestandteile die Steinkohle aufweist, desto größer stellt sich die Mehrausbeute beim Destillationsversuch gegen die Mucksche Probe. Dies gilt auch für japanische Kreidekohlen. Bei einem Lignit fand A. Bauer aber das Gegenteil, er liefert nach Muck 32,78% Koksausbeute und nur 26,18% beim Destillationsversuch. Da der Lignit viel hygroskopisches Wasser enthielt, so hat sich wahrscheinlich ein Teil des Koksrückstandes durch die Einwirkung von Wasserdampf in der Glühhitze verflüchtigt nach den Reaktionen:

$$2\,H_2O + C = CO_2 + 2\,H_2 \text{ und}$$
$$H_2O + C = CO + H.$$

Jedenfalls geben aber die Tiegelverkokungsproben einen gewissen Anhalt, um auf die Höhe der Koksausbeute zu schließen. Die besten und sichersten Ergebnisse erhält man durch Versuche im Koksofen selbst.

Auf die Höhe der Koksausbeute wirkt natürlich die Ofenkonstruktion, bzw. die dadurch hervorgerufene Art der Verkokung ein. Eine Kohle mit 87% Kohlenstoff würde z. B. folgende Koksausbeuten bei der Verkokung zeigen[1]):

in Meilern . . . . 61% Koksausbeute
„ Bienenkorböfen . . . . . . 64% „
„ Appoltöfen . . . . 68% „
„ Teeröfen . . . . bis 77% „

[1]) Vgl. The Iron and Coal Trades Review 1911, 8. Dezember.

Die Gründe des Unterschieds zwischen der theoretischen und praktischen Koksausbeute können mannigfacher Natur sein. Zunächst bleibt es sehr schwer, eine Durchschnittsprobe zu erhalten. Weiterhin ist die Art der Erhitzung im Tiegel eine ganz andere, als im Großbetriebe. Im kleinen Tiegel erfolgt die Erhitzung von unten, desgleichen die Gasentbindung, im Koksofen dagegen von den Seiten aus; ferner gelangt im Tiegel die Kohle rasch auf eine hohe Temperatur, die Schmelzung erfolgt ziemlich rasch und gleichmäßig durch die ganze Masse hindurch; die Gase können rasch entweichen, und der schließlich entstehende Koks erscheint so aufgebläht, wie es im Großbetriebe niemals der Fall sein kann. Denn dort erfolgt die Entgasung unter dem Widerstande der immer dichter werdenden Schmelzkruste und unter dem Druck der Ofengase. Wenn ferner gegen Ende der Verkokung sich der letzte Anteil Kohle in der Mitte des Ofens zersetzt, während die Kohlenteilchen an den Wänden schon längst verkokt sind, so streichen die von der Mitte her aufsteigenden Gase und Dämpfe zum Teil über die schon gebildeten glühenden Koks und binden dabei mehr oder weniger Kohlenstoff.

Je nach der Intensität der Beheizung der Tiegel kann man nach A. Bauer (l. c.) vier verschiedene Stadien der Verkokung unterscheiden, die natürlich miteinander völlig kontinuierlich zusammenhängen:

1. Stadium I. Erhitzung entsprechend „Normalprobe". Der Rückstand ist mehr oder minder zusammenhängend, meist grau von Farbe und gut gebacken oder schmelzflüssig gewesen und schwach aufgebläht. Sein Volumen ist nie mehr als höchstens das Fünffache des ursprünglichen Volumens des Kohlenpulvers, in der Regel das Gleiche oder Doppelte. (Dies bei Backkohlen.) Die Koksausbeute ist geringer als bei III und II und meist von der Schnelligkeit der Erhitzung innerhalb gewisser Grenzen abhängig.
2. Stadium II. Erhitzung entsprechend „Blähprobe". Der Rückstand ist kaum zusammenhängend. Bei Backkohlen ist er dagegen grau — oder schwarzglänzend, gebacken und hochaufgebläht. Sein Volumen kann bis zum 30fachen des ursprünglichen Pulvers anwachsen. Die Koksausbeute stellt sich kleiner als bei III und größer als bei I.
3. Stadium III. Erhitzung etwa beginnende Rotglut. Der Rückstand ist ebenfalls schwarz, pulverig-porös und so gut als nicht zusammenhängend, außer bei guten Backkohlen. Bei diesen ist er hochaufgebläht und zusammenhängend; jedoch kann sich auch lose Substanz im oberen Teil des Kuchens finden. Sein Volumen ist kleiner als bei II, aber immerhin noch sehr hoch. Die Ausbeute ist ein Maximum, bei Back- und Gaskohlen etwa 5—7% über der Normalprobe, bei halbmageren Kohlen und Anthraziten ca. 3%.

4. Stadium IV. Erhitzung unterhalb deutlicher Rotglut (500—600°). Rückstand stets schwarz, pulverig, auch bei den besten Backkohlen. Sein Volumen ist viel geringer als bei II und III und auch bei Backkohle nicht auffallend größer, als das der Pulverschüttung vorher. Die Koksausbeute ist kleiner, als bei den vorhergehenden Stadien, bis unter die Ausbeute bei der Normalprobe herab.

Nach dem Aussehen des Tiegelkoks des Stadiums I, der Normalprobe, teilt A. Bauer die Kohlen in folgende Klassen ein:

Klasse I (Anthrazit): Das Pulver der Analysenprobe ist wenig verändert, immerhin ist es lose zusammenhängend, jedoch durch leisen Druck oder bloßes Aufschütteln wieder zu trennen.

Klasse II (halbmagere Kohle): Der Kuchen ist fest gebacken, oft recht hart, grau von Farbe, zeigt aber in seiner Körnung die Gestalt der einzelnen Körnchen des ursprünglichen Pulvers sehr deutlich. Es ist keine Spur von Volumenvermehrung eingetreten. Beim Erkalten zerspringt der Kuchen meist durch radiale Risse, mitunter auch durch dem Umfang parallel laufende.

Klasse III (Backkohle): Der Kuchen zeigt eine glänzend glatte Oberfläche. Es ist stets eine deutliche, wenn auch geringe Volumenvermehrung eingetreten, infolge des vollkommenen Schmelzflusses, der den Gasen keine Poren zum Entweichen mehr offen gelassen hatte. Man kann drei Unterabteilungen machen.

1. Die koksreichste Abteilung, etwa von 80—83% Ausbeute, zeigt auf der geschmolzen gewesenen Oberfläche noch die Körnung des ursprünglichen Pulvers. Sie blähen verhältnismäßig stark[1]) (bis auf etwa das fünffache Volumen), ein Zeichen, daß sie eine zähflüssige Schmelze bilden.
2. In der mittleren Abteilung ist die Oberfläche glatt, die Blähneigung ist geringer.
3. Die koksärmste Abteilung, gegen 70% Ausbeute hin, zeigt eine glatte Oberfläche, die von vertieften Riefen durchzogen ist, welche mattschwarz beschlagen sind und die glatte Fläche in einzelne Bäckchen teilen. Es gibt nichtwestfälische Kohlen unter 70% Ausbeute, welche dieser Beschreibung entsprechen, z. B. Newcastlekohle[1]) und einige südrussische Proben. Letztere gaben nur 64—68% Ausbeute nach Muck, sie waren aber sehr schmelzbar und sind als sehr gute Backkohlen zu bezeichnen.

Klasse IV (Gaskohle): Gewöhnlich ist der Kuchen grau, fest und rissig, gekörnt und gar nicht gebläht (so wie bei Klasse II). Manche jedoch sind den Kuchen der Klasse III 3 ähnlich, nur ist die Furchung bedeutend enger und die glatten Stellen kleiner. Die Oberfläche macht dann einen runzeligen Eindruck.

[1]) Der Kuchen hat die Form eines flachen Kegels.

Klasse V („trockene Flammkohle"): Braunkohlen geben meist ein völlig loses Pulver. Cannelkohlen geben graue, geschmolzene Kuchen mit runzeliger Oberfläche, ähnlich wie IV. Die Vertiefungen sind, wie bei IV und III 3, dunkler gefärbt.

Die Koks der übrigen Stadien sind nur für Backkohle charakteristisch, sonst sind es porös-pulverige, leicht zerreibliche, lose Kuchen.

Daß durch langsames Erhitzen die Backfähigkeit verloren geht, erklärt A. Bauer dadurch, daß schon vor Beginn der Schmelzung und Gasbildung in der dem Aussehen nach noch unveränderten Kohle Reaktionen vor sich gehen, welche die Steinkohlensubstanz in leichter und schwerer flüchtige Bestandteile spalten; die letzteren liefern den nicht flüchtigen Kohlenstoff. Die Bildung dieser schwerflüchtigen koksbildenden Stoffe wächst mit der Dauer der Temperatureinwirkung, weshalb denn auch die Koksausbeute von Stadium IV nach III wächst. Dort erfolgt wiederum eine Umkehr, weil nunmehr die Gase die Verdampfung der schwerflüchtigen Stoffe, die nur einen geringen Dampfdruck haben, gestatten. Ohne daß die Gase diesen geringen Dampfdruck zum Atmosphärendruck ergänzt hätten, hätten diese Stoffe sich unter Hinterlassung von viel Kohlenstoff zersetzt. Es tritt also unterhalb des Schmelz- oder Siedepunktes, der bei rascher Erhitzung erreicht wird, eine Art Zersetzung ein.

Die nachstehenden Tabellen bringen eine Übersicht über die typische Zusammensetzung und Koksausbeute von Kokskohlen aus dem In- und Auslande:

Tabelle VII.[1]

Kokskohlen Oberschlesiens.

Bestandteile		I %	II %	III %	IV %	V %	VI a Rohkohle %	VI b gewaschen %	VII a Rohkohle %	VII b gewaschen %
Asche (trockene Substanz)		6,30	6,02	6,20	5,72	7,41	7,37	4,84	5,69	4,71
Kohlenstoff		77,35	77,43	77,24	77,37	73,32	75,50	77,66	75,62	78,74
Wasserstoff		5,15	4,90	4,92	4,99	4,79	4,63	4,84	4,51	4,77
Stickstoff		1,57	1,52	1,66	1,89	1,50	1,51	1,59	1,50	1,51
Sauerstoff		9,63	10,13	9,98	10,03	12,98	10,99	11,07	12,68	10,27
Gesamt-Wasserstoff	auf 1000 Kohlenstoff	66,58	63,28	63,70	64,50	65,33	61,32	62,32	59,64	61,58
Gebundener „	auf 1000 Kohlenstoff	15,56	16,32	16,19	16,29	22,10	18,20	17,82	20,96	16,31
Disponibler „	auf 1000 Kohlenstoff	51,02	46,96	47,51	48,21	43,23	43,12	44,50	38,68	44,27
Schwefel, gesamt		0,95	0,94	1,27	0,87	0,96	1,36	0,96	1,35	1,07
„ flüchtig		0,25	0,32	0,56	0,18	0,33	0,49	0,38	0,55	0,39
„ fix		0,70	0,62	0,71	0,69	0,63	0,87	0,58	0,80	0,68
Tiegel-Koksausbeute		69,00	69,35	67,45	68,00	68,70	69,44	66,15	66,40	69,10
Schwefel im Koks		1,02	0,90	1,05	1,02	0,91	1,26	0,88	1,21	0,99
Asche im Koks		9,13	8,68	9,19	8,41	10,78	10,61	7,32	8,58	6,82

[1]) Oskar Simmersbach, „Stahl und Eisen", 1904.

Tabelle VIII.[1]

Herkunft der Kohle	Zusammensetzung der aschefreien Kohle			Auf 1000 C sind enthalten H			Koks aus der aschefreien Kohle
	C	H	O + N	freier	gebund.	Summa	
Deutschland:							
Westfalen:							
1. Mittel aus 6 Flözen der Zeche Carolus Magnus	82,319	5,284	12,397	44,15	18,81	62,96	73,88
2. Kohle mit höchster Koksausbeute, ebendaher	84,003	4,984	11,013	42,96	16,41	59,37	76,12
3. Kohle mit niedrigster Koksausbeute, ebendaher	79,887	5,404	14,708	44,61	23,01	67,62	71,74
4. Mittel aus 11 Flözen der Zeche Präsident	88,124	5,264	6,612	50,36	9,37	59,73	77,70
5. Kohle mit höchster Koksausbeute, ebendaher	88,807	5,185	6,008	49,93	8,45	58,38	79,80
6. Kohle mit niedrigster Koksausbeute, ebendaher	88,308	5,353	6,339	51,65	8,86	60,61	76,09
7. Mittel aus 16 Flözen der Zeche Courl	86,201	5,145	8,654	47,07	12,55	59,62	78,24
8. Kohle mit höchster Koksausbeute, ebendaher	87,752	4,903	7,345	45,41	10,46	65,87	82,66
9. Kohle mit niedrigster Koksausbeute, ebendaher	84,484	5,538	9,981	50,74	14,77	65,51	72,18
10. Kohle von H. Beckstatt der Zeche Roland	88,128	5,241	6,631	50,05	9,41	59,46	81,63
11. Kohle von Flöz Sonnenschein der Zeche Massen	87,097	3,941	8,962	32,38	12,84	45,22	83,65
Niederschlesien:							
12. Mittel aus 9 Flözen der Carl Georg Victor-Grube	88,550	4,580	6,870	42,01	9,71	51,72	78,55
13. Kohle mit höchster Koksausbeute, ebendaher	89,930	4,340	5,730	40,34	7,98	48,32	83,00
14. Kohle mit niedrigster Koksausbeute, ebendaher	86,950	4,880	8,170	44,40	11,73	56,13	73,90
Belgien:							
15. Mittel aus 6 Flözen von Mons	88,660	4,880	6,460	46,00	9,12	55,12	77,80
16. Mittel aus 7 Flözen von Centre	89,090	4,790	6,120	45,12	8,20	53,62	80,25
17. Mittel aus 9 Flözen von Charleroy	89,290	4,800	5,910	45,16	8,28	53,74	81,69
Frankreich:							
18. Mittel aus 5 Flözen von Denain b. Valenciennes	86,790	5,540	7,670	51,72	11,06	62,78	67,2—65
19. Mittel aus 9 Flözen des Beckens von Valenciennes	87,750	5,190	7,060	49,09	11,05	59,14	73,1—67,7
20. Mittel aus 3 Flözen: Lens, Hersin u. Bity-Montigny	87,590	5,430	6,980	52,03	9,95	61,98	76 —67
21. Kohle von Rive de Gier, Henryschacht, Bastardflöz	90,530	5,050	4,420	49,68	6,09	55,77	76,30
22. Kohle von Rochebelle bei Alais	90,550	4,920	4,530	48,08	6,25	54,33	77,70
23. Kohle von Chaptalsch (Creuzot)	88,480	4,410	7,110	39,77	10,06	49,83	80,40

[1]) Muck, l. c.

Tabelle IX.

Herkunft der Kohle	C	H	O	N	S	Asche	H_2O	Koksausbeute
Österreich[1]:								
1. Ostrauer Bezirk . .	80,54	5,09	7,66	1,43	—	5,27	—	75,0
2. „ „ . .	83,35	4,66	5,06	1,52	—	5,37	—	81,4
Ungarn[2]:								
3. —	86,93	4,35	6,47		0,86	0,89	—	78,85
4. —	86,95	4,13	6,76		0,99	2,85	—	83,14
5. —	80,67	4,38	6,30		2,83	5,82	—	82,82
6. —	69,59	4,12	9,35		5,53	11,41	—	77,81
7. —	79,63	4,46	4,68		0,90	10,33	—	81,55
Rußland[3]:								
8. —	78,41	3,48	12,61		1,22	4,28	—	81,86
9. —	76,57	3,40	8,56		2,54	8,93	—	82,67
10. —	83,01	3,70	11,27		0,62	2,02	—	87,13
11. —	83,65	4,41	9,44		Spuren	2,50	—	83,33
England[4]:								
12. Durham	83,47	6,68	8,17	1,42	0,60	0,20	—	62,70
13. Süd-Wales	83,78	4,79	4,15	0,98	1,43	4,41	—	72,60
14. Derbyshire	79,69	4,94	10,28	1,41	1,01	2,65	—	59,32
15. Lancashire	77,90	5,32	9,43	1,30	1,44	4,88	—	60,22
16. Northumberland . .	78,65	4,65	13,66		—	2,49	—	—
17. „ . .	82,42	4,82	11,11		—	0,79	—	—
18. „ . .	81,41	5,83	7,90	2,05	—	2,07	—	66,70
19. „ . .	78,69	6,00	10,07	2,37	—	1,36	—	—
20. Blaina, South Wales	77,42	5,36	8,22	1,65	—	1,46	—	—
21. „ „ „	—	5,71	5,93	1,66	—	2,45	—	—
22. „ „ „	—	6,18	4,58	1,49	—	4,00	—	—
Natal[5]:								
23. Heet Dundee . . .	72,99	5,25	11,69	0,80	4,02	7,32	1,95	77,54
24. Smith Dundee II .	75,32	4,73	7,25	1,01	2,28	10,03	1,66	78,52
25. „ „ I . .	76,65	4,68	7,62	1,78	2,80	7,35	1,92	74,66
26. Meran Comp. VIII .	75,37	4,43	5,90	0,94	1,29	11,22	1,64	84,30
27. „ „ VI . .	75,07	4,29	6,08	0,53	1,71	12,42	1,88	82,19
28. Ramsey	74,18	3,94	4,95	1,58	0,42	14,18	1,17	84,03
29. Elands-Laagte . . .	79,30	4,58	6,93	1,03	3,39	6,98	1,18	79,62
Nordamerika[6]:		Flüchtige Bestandteile						
30. Connellsville	59,616	30,107			0,784	8,233	1,260	63,633
31. Allegheny River . .	55,545	35,520			0,835	6,630	1,700	63,010
32. „ „ . .	88,360	1,106			1,076	9,228	0,230	67,000
33. Warrior Field . . .	71,640	28,240			0,640	2,030	0,120	73,670
34. „ „ . . .	63,120	31,250			0,890	5,630	—	68,750
35. Cahaba Field . . .	59,590	34,370			0,660	6,050	—	65,630
36. „ „ . . .	60,530	34,60			0,680	4,870	—	65,400

[1]) W. Jicinsky, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen, Nr. 40, S. 528. — [2]) Weeks, Manufacture of coke. — [3]) P. Hagemans, Stahl und Eisen 1887, S. 261 und Jahresbericht über die Leist. d. chem. Techn. 1887. — [4]) Nr. 12—15 Dürre, Neuere Koksöfen, S. 24; Nr. 16—22 Weeks, l. c. — [5]) R. Hefelmann und A. Jähn, Chem.-Ztg. 1889, S. 1190 und Jahresbericht über d. Leist. d. chem. Techn. 1889. — [6]) Weeks, l. c.

IV. Zweck der Verkokung und Verwendung des Koks. Der Verkokungsprozeß.

Zweck der Verkokung. Mit der zunehmenden Verwendung von Holzkohlen zu metallurgischen Zwecken vermochte der Nachwuchs von Holz nicht gleichen Schritt zu halten; es mußte infolgedessen Ersatz für die Holzkohle geschaffen werden, eine Notwendigkeit, welche zuerst in dem holzarmen England dahin führte, die Steinkohle zu verkoken.

Wie man Holzkohle aus Holz erzeugte, um ein kohlenstoffreiches Brennmaterial zu erhalten, so gewann man Koks aus Steinkohle anfangs in der nämlichen Absicht. Man wollte in ihm ein Brennmaterial erzielen, das

1. einen hohen pyrometrischen Wärmeeffekt liefert,
2. rauchfrei und
3. nicht schmelzbar ist.

Der erste Vorteil wird teils durch Konzentration des Kohlenstoffs — durch dessen Dichtigkeit noch erhöht —, teils durch Entfernung der flüchtigen, wenn auch zum Teil verbrennlichen Bestandteile erzielt. Hierbei entstehen jedoch nicht unbedeutende Verluste an Brennstoff, da die Verflüchtigung viel Wärme in Anspruch nimmt. Was den zweiten Punkt anbetrifft, so haben rohe Steinkohlen mehr oder weniger die Eigenschaft, widrig riechende Gase und Rauch zu entwickeln, was bei Schmelzprozessen störend einwirkt. Koks dagegen brennt rauchlos und rußt nicht, weil die flüchtigen Bestandteile, welche bei der Kohle jene Eigenschaften bewirken, durch die Verkokung entfernt sind. Daher ist Koks von vornherein für metallurgische und alle Heizprozesse geeigneter, als die zu seiner Herstellung benutzte Kokskohle. Die Rohkohle wird drittens in der Hitze weich und bläht sich auf — abgesehen von Anthrazit, der aber seinerseits wieder in der Hitze zerspringt —; infolgedessen wird ihre Verwendung im rohen Zustande im Hochofen erschwert, indem durch diese backende Eigenschaft der gleichmäßige Niedergang der Materialien gestört wird. Dahingegen ist Koks nicht schmelzbar und erhöht andererseits infolge seiner Porösität die Durchlässigkeit der Beschickung in hohem Grade. Nicht minder absorbieren rohe Steinkohlen, besonders sauerstoffreiche, bei ihrer Verkohlung im Hochofen Wärme, welche bei vorhergehender Verkokung dem Hochofen erspart bleibt.

Ein weiterer Zweck der Verkokung besteht in der Entfernung des Schwefels der Kohlen. Die Entschweflung beruht auf der Eigenschaft des in der Steinkohle enthaltenen Schwefelkieses (FeS_2), schon bei einfacher Erhitzung sich zu zersetzen, wobei ein Teil des Schwefels entweicht. Desgleichen entfernt sich beim Löschen des frisch gezogenen Kokskuchens noch etwas Schwefel infolge des Zusammentreffens des Wassers mit glühenden Sulfiden.

Für manche metallurgische Prozesse kann Feinkohle — und somit auch die beim Waschen der Fettkohlen zerkleinerte Kokskohle — nicht verwandt werden. Im Koksofen wird aber dieses Kohlenklein aus einem vorher lockeren, kleinstückigen Zustand in eine feste, großstückige Masse übergeführt. Welcher Vorteil hierdurch erzielt wird, zeigt sich besonders in Westfalen, wo der Prozentsatz an Feinkohle auf den Fettkohlenzechen meist 50—60% der Förderung beträgt, wo also die Entwicklung des Bergbaues auf der Koksdarstellung beruht.

Früher wurden beim Verkoken die flüchtigen Bestandteile Teer und Ammoniak überhaupt nicht berücksichtigt und gingen verloren. Erst in neuerer Zeit — seit 1880 — hat man angefangen, diese Nebenprodukte zu verdichten und die nicht kondensierbaren Gase zu den Öfen zurückzuführen und letztere damit zu heizen. Die frühere Annahme, daß die Erzeugung guter Koks mit Gewinnung von Ammoniak und Teer nicht vereinbar sei, hat sich als ein Vorteil bewiesen. Kokserzeugung ohne Gewinnung der Nebenprodukte wird heute kaum mehr für lohnend gehalten.

Verwendung des Koks. Ofenkoks oder metallurgischer Koks dient zur Erzielung hoher Temperaturen, deren man bedarf, um die Metalle aus den Erzen abzuscheiden und in Handelsware überzuführen. Dies geschieht auf dem Wege der Reduktion der Erze, d. h. der Entfernung des Sauerstoffs durch den Koks. Bei reinen Schmelz- und Glühprozessen, z. B. im Kupolofen, soll Koks nur zur Erzeugung von Wärme dienen, wohingegen beim Hochofenbetrieb der Koks neben der Wärmeerzeugung auch der Bildung von Kohlenoxyd, d. h. für die Reduktion der Erze, dient. Hiernach unterscheidet man zwischen Gießereikoks und Hochofenkoks. Auf die Unterschiede beider Koksarten bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischen Beschaffenheit wird in den Kapiteln VI und VII näher eingegangen werden.

Weiterhin wendet man Koks bei der Sodafabrikation an zur Reduktion des Sulfats und zur Wärmeerzeugung, desgleichen bei der Zuckerfabrikation zur Gewinnung des Kalks und der Kohlensäure usw.

Beim ersten Auftreten der Eisenbahnen war auch die Heizung der Lokomotiven ein sehr bedeutendes Absatzgebiet für Koks. Im Jahre 1850 wurden nachweislich 90% der Koksproduktion im Oberbergamtsbezirk Dortmund — etwa 73000 t — zur Lokomotivfeuerung verbraucht.

Als Anfang der sechziger Jahre die im Ruhrbezirk hergestellte Koksmenge den wachsenden Bedürfnissen der Eisenbahnen bei weitem nicht mehr genügte, führte man den Gebrauch der Kohle ein, die sich außerdem billiger stellte, als der derzeit in starker Nachfrage stehende Koks.

Der Hauptvorteil der Lokomotivheizung mit Koks bestand in dem Wegfall des Rauches und in der Funkenfreiheit. Der erstickende Qualm

macht sich besonders in den langen Tunnels aufs qualvollste lästig[1]. Auch heute noch werden aus diesem Grunde die Rangierlokomotiven auf den großen Bahnhöfen vielfach mit Koks geheizt.

Erhebliche Verwendung findet Koks ferner bei der Erzeugung von Wassergas und Kraftgas in Generatoren, sowie in Sauggasanlagen.

Kleinkoks braucht man endlich zur Zimmerheizung, zu Zentralheizungen, zur Heizung von Trockenräumen, zu Abdampfungen und überhaupt bei Verbrennungen ohne bedeutenden Zug.

Der Verkokungsprozeß. Die Darstellung des Koks findet in der Regel in luftdicht geschlossenen Öfen, welche von außen durch Verbrennung der bei der Verkokung selbst entwickelten brennbaren Gase erhitzt werden, zuweilen auch, wie die der Holzkohlen, unter Zutritt der Luft statt, wobei dann ein Teil des Kohlenstoffs verbrennt und dadurch die zur Verkokung der übrigen Kohlenmasse notwendige Wärme erzeugt.

Der chemische Verlauf des Verkokens gleicht dem Verkohlungsprozeß und unterscheidet sich von demselben nur durch den höheren Temperaturgrad. Beim Verkohlungsprozeß beteiligen sich nur die extraradikalen Atome oder Atomgruppen, oder um Strukturvorstellungen zu gebrauchen, nur die Seitenketten, an der Zersetzung, beim Verkoken dagegen das Radikal, der Kern, ebenfalls.

Der Betrieb des Koksofens zerfällt in folgende Arbeitseinschnitte:

1. Einfüllung der Kohle,
2. Anwärmung der Kohle durch die Gase der Nachbaröfen,
3. Verkokung und
4. Ausstoßen des Kokskuchens.

[1] Die schädlichen Wirkungen des Steinkohlenrauches machen sich besonders auch auf landwirtschaftlichem Gebiet bemerkbar; die im Rauch enthaltenen sauren Gase (Schwefelsäure usw.) schädigen die Obstgärten, Weinberge, Wiesen und Wälder, besonders die Tannen. Nach Hutton (Polyt. Zentralbl. 1870, S. 630) und Jüptner (l. c.) hatte Steinkohlenruß folgende Zusammensetzung:

	London	Glasgow
Kohle	53,18%	35,7 %
Teer und Öl	18,00	15,00
Ammoniak	1,75	2,8
Kali	0,20	0,3
Natron	0,34	0,3
Kalk	1,00	0,8
Magnesia	0,30	Spur
Phosphorsaurer Kalk, Tonerde	2,08	3,2
Eisen	0,40	0,7
Schwefelsäure	4,60	7,9
Chlor	Spur	0,4
Rhodan	0,25	—
Kohlensäure	0,70	Spur
Sand	14,40	25,7
Wasser	2,80	7,2
	100,00%	100,00%

Man hat nun versucht, den Verlauf des Verkokungsprozesses in ein gewisses Schema zu bringen und bei den Vorgängen des Koksbrennens Perioden zu unterscheiden, die sich voneinander scharf abtrennen. Man wird indessen nicht fehlgehen, wenn man von derartigen Versuchen absieht, weil beim Brennen der Kohle zu Koks beständig Übergänge aus dem einen in den anderen Zustand ohne scharfe Abscheidung eintreten.

Eher könnte man wohl für jedes einzelne Kohlenteilchen verschiedene aufeinanderfolgende Perioden für die Verkokungsvorgänge unterscheiden, da jedes einzelne Kohlenteilchen sich allmählich vom Einfüllen bis zur Entleerung verändert, und zwar verlaufen die Vorgänge, je nachdem die Kohlenteilchen in der Mitte oder unmittelbar an den heißen Wandungen liegen, verschieden. Es treten also zu gleicher Zeit an verschiedenen Stellen verschiedene Vorgänge im Koksofen auf.

Naturgemäß beginnt die Verkokung an den Stellen, wo die Luft, welche sich im Ofen befindet, am ehesten einwirken kann, und so tritt denn gleich nach dem Einfüllen der Beschickung eine Gasentwicklung der an den heißen Ofenwänden lagernden Kohlenteile, besonders der staubartigen, ein, was aus dem Rauch, der bei Öffnung der Füllöcher herausströmt, deutlich hervorgeht.

Nach Verdampfung der Feuchtigkeit in der Berührungsschicht an den glühenden Wänden beginnt die Gasentwicklung bei ca. 100° und wächst mit steigender Temperatur, bis der Zersetzungspunkt der Kokskohle erreicht ist. Die bei 100° C entweichenden Gase sind zum größten Teil, wenn nicht sogar gänzlich, in der Kohle okkludiert gewesen; sie bestehen in der Hauptsache aus Kohlendioxyd, Methan, Sauerstoff und Stickstoff, wie die nebenstehende Tabelle zeigt.

Untersuchungen von Professor W. C. Anderson ergaben, daß eine wirkliche Gasentwicklung durch Zersetzung bei schottischer Kohle nicht unterhalb der Schmelztemperatur von etwa 315° C eintrat. Die kleinen Gasmengen, welche außer den okkludierten unterhalb dieser Temperatur abgegeben wurden, rühren von leicht zersetzlichen oder leicht flüchtigen harzigen Bestandteilen in der Kohle her. Proben von Bannockburn Main & Kilsyth Kokskohle verloren nach Anderson nach dreistündigem Erhitzen in geschlossenem Rohr auf 300° C 7,3 und 6,4 Gewichtsprozent.

In den ersten Stunden des Betriebes entwickelt sich das Gas in sehr stürmischer Weise, später geht die Entwicklung ruhiger vor sich.

Die sich in der Berührungsschicht der Kohle an den Wänden bildenden Kohlenwasserstoffe, namentlich Teerbildner, werden durch die noch kühle Nachbarschicht der dahinter liegenden kalten Kohlen in Masse zu Teer verdichtet, und es entsteht eine deutlich erkennbare Scheidewand aus Dickteer zwischen der rohen, fast unversehrten Kohle

Okkludiertes Gas in der Kohle[1]).

	ccm Gas pro 100 g Kohle	CO_2	O	CH_4	N
1. Westfälische Kokskohle[2])	50,6	4,87	2,66	16,65	75,82
2. do.	43,3	2,18	2,12	25,19	70,51
3. do.	59,2	4,82	1,99	31,57	60,62
4. do.	54,5	2,02	0,90	10,65	86,43
5. do.	42,0	3,72	0,39	5,70	90,19
6. do.	54,4	1,30	1,60	30,25	66,85
7. Englische Kokskohle[3])	55,9	36,42	0,80	—	62,78
8. do.	61,2	16,77	2,72	0,40	80,11
9. do.	55,1	5,44	1,05	63,76	29,75
10. do.	73,6	12,34	0,64	72,51	14,51
11. Englische Steamcoal .	194,8	5,04	0,33	87,30	7,33
12. do.	250,1	13,21	0,49	81,64	4,66
13. do.	375,4	9,25	0,34	86,92	3,49
14. do.	555,5	2,62	—	93,13	4,25
15. do.	600,6	14,72	—	84,18	4,10

und dem festen, aber noch nicht entgasten Koks. Diese geschmolzene, dichte, teerige Schicht oder „Verkokungsnaht", welche eine Stärke von 30—40 mm aufweist, wird auf der Wandseite von einer Wärmequelle mit einer Höchsttemperatur bis zu 1300° C aus beheizt, auf der Innenseite aber vermöge der gewaltigen Wärmeabsorption der Dämpfe kühl, d. h. nicht über 100° gehalten. Der infolge dieser Kühlung auf der Innenseite kondensierte Teer destilliert dann wieder infolge der Einwirkung der Wärme von der Außenseite her. Die destillierende Schicht rückt nun immer weiter vor bis zur Ofenmitte, so daß auch hier die anfänglich unverändert bleibende Kohle verkokt wird. Wie der Teer geht auch der Wasserdampf immer weiter nach innen, kondensiert sich dort und hält die Kohle in der Mitte des Ofens kalt, so daß diese wieder die Teerdämpfe kondensieren können. Daher der Vorteil des Wasserzusatzes, besonders bei schlecht backenden Kohlen, um eine stärkere Kühlung des Kohlenkuchens im Innern zu erreichen. Verwendet man statt Feinkohle solche von gröberem Korn, so treten größere Temperaturschwankungen bei der Entgasung ein; infolgedessen werden die Teerdämpfe in geringerem Maße zersetzt als bei Feinkohle. Teilt man die Verkokungsnaht in eine Innenschicht (Kohlenseite), Mittelschicht und Außenschicht (Koksseite) und unterwirft man diese Schichten für sich der Destillationsuntersuchung, so

[1]) Über okkludiertes Gas in amerikanischer Kohle sei verwiesen auf Prof. Parr und Barker, University of Illinois, Bulletin 32, 1909.
[2]) Meyer, Journ. f. prakt. Chemie 1872, Vol. 5, S. 144.
[3]) Thomas, Journ. Chem. Soc. 1875, Vol. 13, p. 793.

nimmt der Koksrückstand nach der Innenseite ab, und die Teerentwicklung ist auf der Koksseite fast auf ein Drittel zurückgegangen, die Leichtöle auf die Hälfte. Durch die Bildung dieser Verkokungsnaht wird verhindert, daß die Temperatur allmählich, gleichmäßig abnehmend in das Innere der Füllung eindringt, ein Vorgang, der,

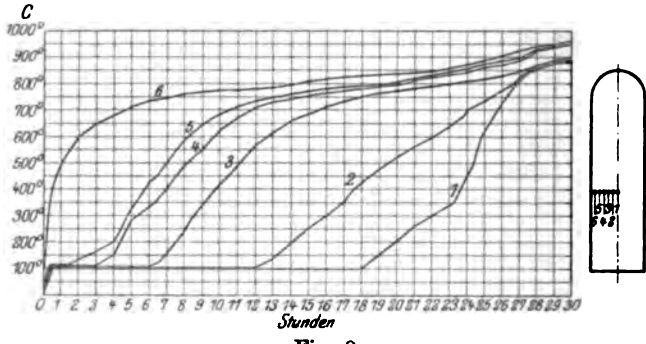


Fig. 8.

wie die Entgasung der Kohle durch Erhitzung auf 300 bis 500° C beweist, eine Koksbildung verhindern würde. Die Schaulinien der Fig. 8 von Dr. Otto & Co.[1]) führen die jeweiligen Temperaturverhältnisse der verschiedenen Punkte im Kokskuchen (bei nasser Kohle und

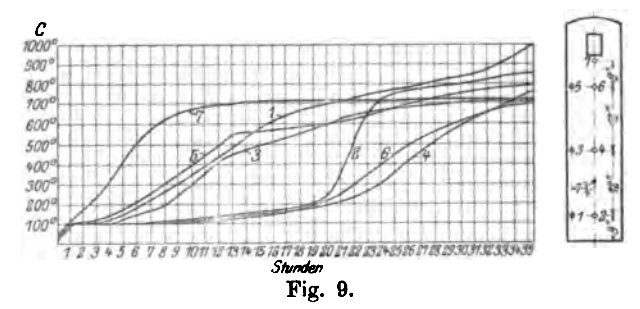


Fig. 9.

30stündiger Garungszeit) klar vor Augen; gleichzeitig seien in Fig. 9[2]) und 10[3]) zwei weitere Temperaturdiagramme bei trockener Kohle und 35- bezw. 17stündiger Garungszeit angeschlossen, welche die Untersuchungen Hilgenstocks bestätigen und vervollständigen.

Verfährt man mit der Kokspartie einer nicht völlig garen Ofenfüllung (Fig. 11) in der Weise, daß man sie von der Scheidewand aus in Schichten

---

[1]) Von Hilgenstock, Journ. f. Gasbel. 1902.

[2]) Von Schniewind, Transactions of Am. Inst. of Min. Eng. Bd. XXXIII. p. 776.

[3]) Vgl. Oskar Simmersbach, Berg- und Hüttenm. Rundschau 1913.

teilt und Proben dieser Schichten der Destillation unterzieht, so ergibt sich ein Vorschreiten der Entgasung, wie es die nachstehende Tabelle von Dr. Otto & Co. zeigt. (Siehe Seite 84.)

Bei einem Vergleich des in den Diagrammen vorgeführten Vorschreitens der Temperatur nach der Mitte der Ofenfüllung zu mit dem

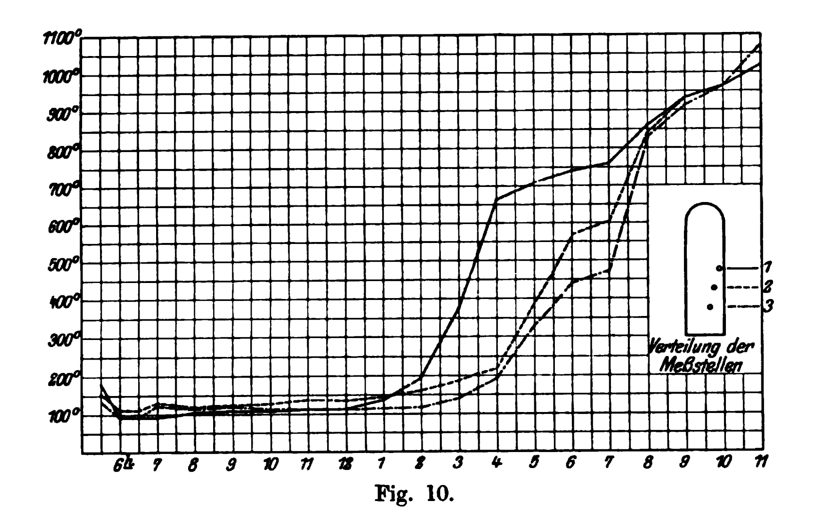


Fig. 10.

Vorschreiten der Entgasung ergibt sich eine ziemlich breite Zone zwischen Anfang und Ende der Entgasung. In dieser Zone können die entwickeltenGase ungefährdet aufsteigen, die Gase aus der Scheidewand oder deren Nähe am reichsten an schweren Kohlenwasserstoffen, während die übrigen, je mehr sie dem Ende der Entgasung entstammen, ärmer an diesen Kohlenwasserstoffen sind und fast nur aus Wasserstoff bestehen. Nähert sich die rohe Kohle ihrem Ende, so nimmt mit dieser Abnahme des rohen Innern die Menge des Gases aus der Scheidewand oder deren Nähe ab, wohingegen die Gasmenge aus dem übrigen Teil der Entgasungszone, an sich schlechter, zunimmt.

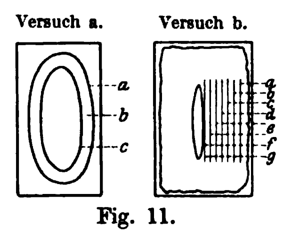


Fig. 11.

Die entwickelten Gase entweichen nicht durch die kühle Kohlenschicht in der Ofenmitte, sondern nehmen gemäß Fig. 12[1]) ihren Weg durch den schon gebildeten Koks hindurch seitlich nach den Ofenwänden hin und ziehen dann zwischen diesen und dem Kokskuchen nach oben.

[1]) Vgl. Peters, Journ. f. Gasbel. 1908, Bd. 51, S. 1116.

Vorschreiten der Entgasung.

	(Versuch a)			(Versuch b)						
	Destillationsschicht			Destillationsschicht						
	a	b	c	a	b	c	d	e	f	g
Koksausbeute . . . . %	86,01	83,45	80,87	99,35	98,90	96,69	94,51	91,33	87,14	81,58
Gasmenge bei 760 mm Druck: bei 0° und trocken, cbm pro 1 t	247,1	241,0	259,0	10,8	11,6	55,2	111,1	204,5	247,3	280,4
„ 15° und feucht, cbm pro 1 t	265,1	258,6	277,9	11,6	12,5	59,2	119,2	219,4	265,3	300,8
inkl. CO_2, SH_2, C_6H_6	272,8	266,6	286,5	12,6	14,2	62,1	123,1	223,7	272,9	310,0
Ammoniak	0,325	0,339	0,354	0,002	0,005	0,053	0,183	0,244	0,306	0,318
flüchtiges Ammoniak als Sulfat	1,201	1,241	1,307	0,000	0,000	0,172	0,673	0,946	1,078	1,175
nichtflüchtiges Ammoniak als Sulfat . .	0,062	0,075	0,066	0,010	0,022	0,035	0,040	0,062	0,110	0,057
Summe Sulfat . . . . %	1,263	1,316	1,373	0,010	0,022	0,207	0,713	1,008	1,188	1,232
Flüchtige Bestandteile zusammen . . %	13,99	16,55	19,13	0,65	1,10	3,31	5,49	8,67	12,86	18,42
Teer . . . . %	1,03	1,98	2,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,83	2,29
Gaswasser . . . . %	4,65	4,85	5,06	0,09	0,01	1,10	2,13	2,79	3,21	3,9
Kohlendioxyd . . . . %	1,12	0,97	0,99	0,20	0,34	0,58	0,77	0,75	1,10	0,91
Schwefelwasserstoff . . . . %	0,17	0,23	0,26	0,00	0,01	0,02	0,02	0,08	0,25	0,35
Benzol . . . . %	0,31	0,59	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,15	0,81
Summe %	7,28	8,62	9,68	0,55	0,97	2,59	3,28	4,08	5,86	8,51
Gas (Differenz) . . . . %	6,71	7,93	9,45	0,10	0,13	0,72	2,21	4,59	7,00	9,91
Feuchtigkeit . . . . %	0,05	0,39	0,37							
N-Gehalt: Kohle . . . . %	1,69	1,61	1,74							
N-Gehalt: Koks . . . . %	1,44	1,61	1,54							

Was nun die einzelnen Bestandteile der Kokskohle anbelangt, so ergibt sich während des Verkokungsprozesses folgendes:

Das Feuchtigkeitswasser verdampft zuerst, aber nicht das gesamte auf einmal, sondern zuerst nur das der äußeren Kohlenschicht; die übrige Feuchtigkeit bleibt zunächst in dem Kohlenkuchen und bewirkt die fortgesetzte Kondensierung der primär sich bildenden Teermassen.

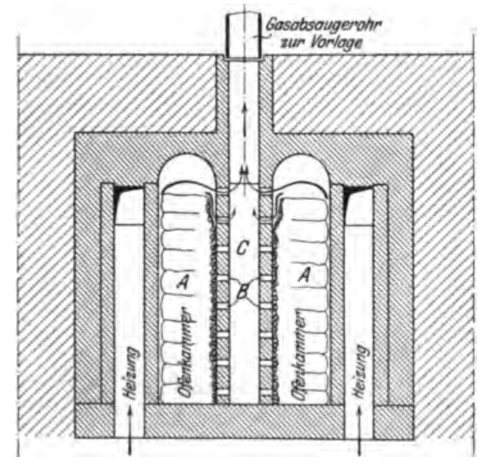


Fig. 12.

Beim sogenannten chemischen Wasser erfolgt ebenfalls eine Kondensierung der Wasserdämpfe, solange die Kohlen der Ofenmitte noch kühlend wirken und nicht zersetzt werden. Nimmt man daher aus der Mitte des Kohlenkuchens kurz nach dem Füllen des Ofens eine Probe, so kann man einen höheren Wassergehalt finden als bei der Kohle aus den Trichterwagen, weil eben zu dem vorhandenen Feuchtigkeitsgehalt auch das kondensierte chemische Wasser hinzugetreten ist.

Über die Wasserentwicklung während der Dauer des Verkokungsprozesses geben die nachstehenden Wasserbestimmungen, verdeutlicht durch Fig. 13, im Rohgase bei normaler westfälischer Kohle Auskunft:

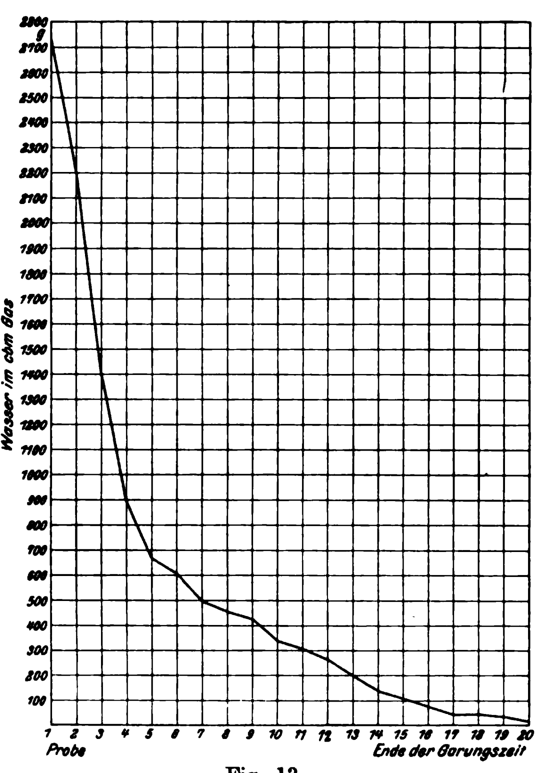


Fig. 13.

Tabelle I.

Wasserbestimmung im Rohgase während der Dauer einer Garungszeit.

Probenahme am Steigrohr Probe	In 1 cbm Gas von 0° und 760 mm B waren g	Probenahme am Steigrohr Probe	In 1 cbm Gas von 0° und 760 mm B waren g
1	2736,68	11	305,93
2	2189,66	12	264,68
3	1390,76	13	198,34
4	899,76	14	132,31
5	667,97	15	108,04
6	605,28	16	79,43
7	494,44	17	44,41
8	454,22	18	48,54
9	424,68	19	35,68
10	332,05	20	17,45
		Ende der Garungszeit.	

Beim Passieren der heißen Schichten zersetzt sich unter der Einwirkung des glühenden Kohlenstoffs dieses Wasser und unter Freiwerden von Wasserstoff bilden sich Kohlensäure und Kohlenoxyd nach den Gleichungen

$$H_2O + C = H_2 + CO$$

und

$$2\,H_2O + C = 2\,H_2 + CO_2.$$

Nicht minder nimmt der gebildete Wasserstoff in statu nascendi Stickstoff aus dem Koks auf.

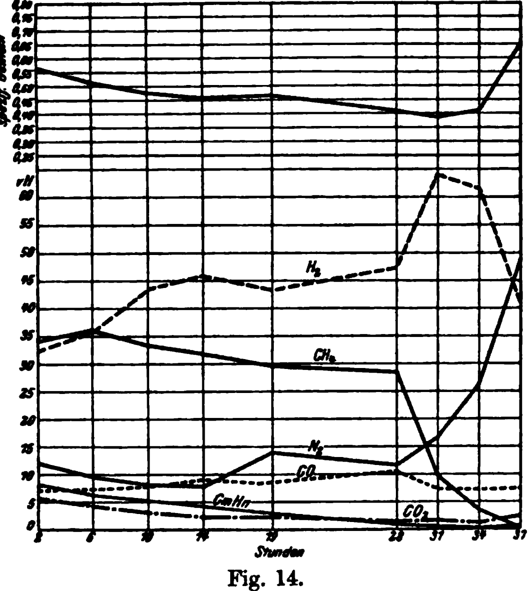


Fig. 14.

Der Sauerstoffgehalt der Kokskohle erleidet verschiedene Veränderungen. Er tritt auf in Form von Kohlenoxyd — und Kohlendioxyd im Gas, in Form von sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen im Teer, sowie im Destillationswasser.

Wie aus den beiden Diagrammen in Fig. 14 (nasse Kohle) und 15 (trockene Kohle) hervorgeht, steigt die CO-Entwicklung gegen Ende der Verkokung, wohingegen die CO_2-Bildung nachläßt. Es erklärt sich

dies dadurch, daß das Kohlendioxyd sich beim Überstreichen über den fertig gebildeten Koks in C und CO zersetzt.

Der Übergang des Sauerstoffs in die Teerbildner findet vorzugsweise in der ersten Hälfte des Verkokungsprozesses statt, wie die nachstehenden Untersuchungen (vgl. Fig. 16) bezüglich des Teergehaltes im Rohgase während der Dauer einer Garungszeit vor Augen führen.

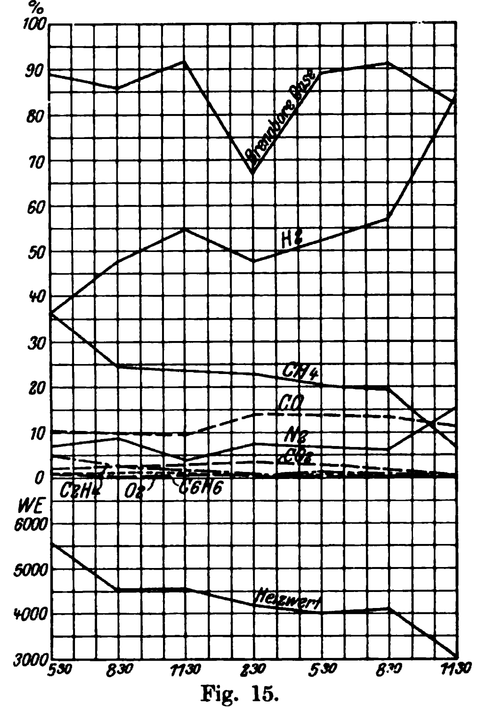


Fig. 15.

Der freie Wasserstoff der Kokskohle findet sich teils als freier Wasserstoff im Gas wieder, teils geht er Verbindungen mit Stickstoff zu NH_3 ein und teils vereinigt er sich mit einem Teil des Kohlenstoffs zu gasförmigen Verbindungen; es entwickeln sich besonders CH_4, C_2H_4, C_6H_6 und flüssige teerige Produkte und zwar bei einer Temperatur von 500—600°. Gleichzeitig bilden sich Verbindungen der drei Grundstoffe, deren Siedepunkte weit unter der Bildungstemperatur liegen, welche sich also sofort verflüchtigen.

Tabelle II.

Teerbestimmung im Rohgase während der Dauer einer Garungszeit.

Zeit	In 1 cbm Gas von 0° C und 760 mm B waren g	Zeit	In 1 cbm Gas von 0° C und 760 mm B waren g
1	133,52	11	74,77
2	132,60	12	65,68
3	123,05	13	63,54
4	101,45	14	59,77
5	81,93	15	63,80
6	96,24	16	55,62
7	92,91	17	51,22
8	82,74	18	22,78
9	89,26	19	7,40
10	73,70	20	3,77
		Ende der Garungszeit.	

Mit der Dauer der Garungszeit nimmt die Bildung der Kohlenwasserstoffe ab, während die Wasserstoffentwicklung anwächst, was auf eine Zersetzung der Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur zurückzuführen ist. Der Wasserstoff während des letzten Teils der Garungszeit entstammt weniger der noch unvergasten Kohle, als vielmehr dem Koks, wenn auch natürlich die Gase von der Kohle sich an den glühenden Koksmassen und Wänden in C und H, N und H zersetzen.

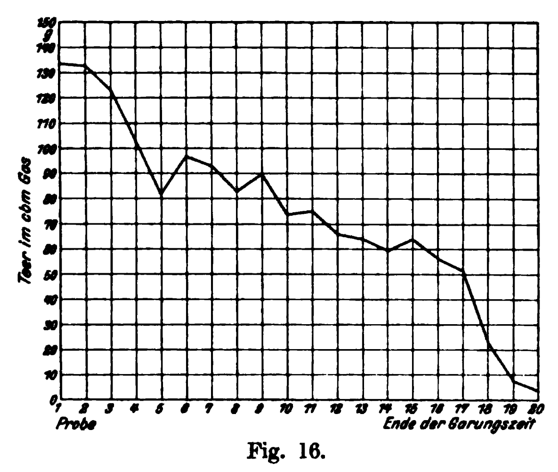


Fig. 16.

Die Diagramme in Fig. 14 und 15 veranschaulichen diese Vorgänge und zwar in Fig. 14 für naß eingesetzte niederschlesische Kohle (nach Schreiber) und in Fig. 15 für trocken eingesetzte amerikanische Kohle (vgl. Anm. 1, Seite 32).

Über die Verteilung des Wasserstoffs der Kohle durch die Verkokung gibt die folgende Tabelle eine Übersicht:

	Verteilung des Wasserstoffs	
	% H_2	Gewicht pro 100 kg Kohle
1. Im Koks	10,8	0,500
2. „ Gas	67,8	3,169
3. „ H_2O	12,7	0,597
4. „ C_6H_6	1,7	0,080
5. „ H_2S	0,2	0,607
6. „ NH_3	1,1	0,651
7. „ Teer	5,7	0,267

Der Stickstoffgehalt der Kokskohle findet sich wieder in Form von Ammoniak und Zyanwasserstoff und als freier Stickstoff im Gas, sowie als Stickstoffverbindung im Teer und ein Teil bleibt als sogenannter Koksstickstoff im Koks zurück.

Die Ammoniakentwicklung geht ähnlich wie die Bildung der schweren Kohlenwasserstoffe gegen Ende der Garungszeit zurück und zwar aus demselben Grunde, indem sich bei höherer Temperatur das Ammoniak zersetzt, so daß der Gehalt an Stickstoff (und Wasserstoff) dann steigt, wie die obigen Diagramme erkennen lassen.

Bei westfälischer Kohle stellte sich die Ammoniakentwicklung

während des Verkokungsprozesses nach Untersuchungen von Dr. C. Otto & Co. wie folgt (vgl. Fig. 17):

Tabelle III.

Ammoniakbestimmung im Rohgase während der Dauer einer Garungszeit.

Probenahme am Steigrohr Probe	In 1 cbm Gas von 0° und 760 mm B waren g	Probenahme am Steigrohr Probe	In 1 cbm Gas von 0° und 760 mm B waren g
1	9,79	11	12,19
2	11,73	12	11,46
3	13,04	13	11,41
4	12,21	14	11,02
5	12,05	15	10,67
6	13,19	16	9,75
7	12,48	17	8,33
8	12,82	18	6,92
9	13,53	19	5,91
10	11,94	20	2,71
		Ende der Garungszeit.	

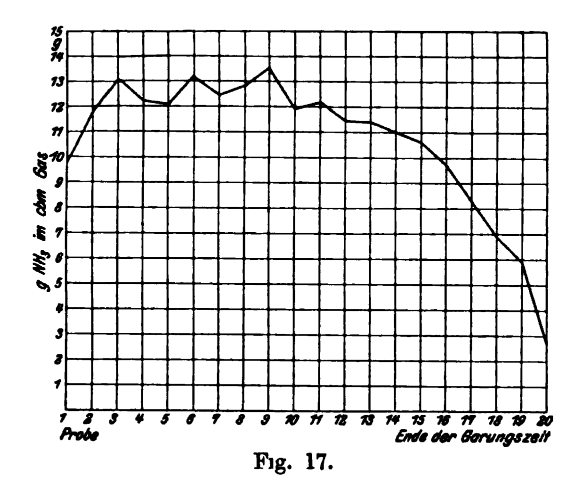


Fig. 17.

Der Schwefel der Kokskohle bleibt hauptsächlich im Koks zurück und zwar als Sulfid, Sulfat und als organischer Schwefel; ein mehr oder weniger kleiner Teil geht in das Gas über und in den Teer. Im Gas tritt der Schwefel als Schwefelwasserstoff und als Schwefelkohlenstoff auf; ersterer entsteht mehr in der ersten Zeit der Garung, letzterer dagegen mehr in der zweiten Hälfte, wie die nachstehenden Untersuchungen des Verfassers[1]) ergeben (vgl. Fig. 18):

[1]) Vgl. Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, II. Nr. 51.

Tabelle IV.

H_2S- und CS_2-Entwicklung während des Verkokungsprozesses.

Stunden nach der Füllung	g H_2S in 1 cbm korr. trocken	g CS_2 in 100 cbm korr. u. trocken	
$^1/_2$	8,13	6,1	
$1^1/_2$	11,05	6,5	
$3^1/_2$	13,06	8,5	in der 3. bis 4. Stunde wurde ein Nachbarofen gedrückt und gefüllt
$5^1/_2$	9,41	7,6	
$7^1/_2$	10,07	10,2	
$9^1/_2$	8,45	12,4	
$11^1/_2$	8,33	13,0	
$13^1/_2$	8,14	13,0	
$15^1/_2$	8,12	13,2	
$17^1/_2$	8,09	13,9	
$19^1/_2$	7,98	13,5	
$21^1/_2$	7,61	16,1	
$23^1/_2$	7,48	16,8	
$25^1/_2$	6,36	17,2	in der 25. bis 26. Stunde wurde der andere Nachbarofen gedrückt und gefüllt
$27^1/_2$	6,47	15,5	
$29^1/_2$	6,94	18,6	
$31^1/_2$	6,48	17,2	
$33^1/_2$	6,07	18,2	
$35^1/_2$	5,20	17,1	
$37^1/_2$	4,52	16,4	
$39^1/_2$	4,20	15,1	

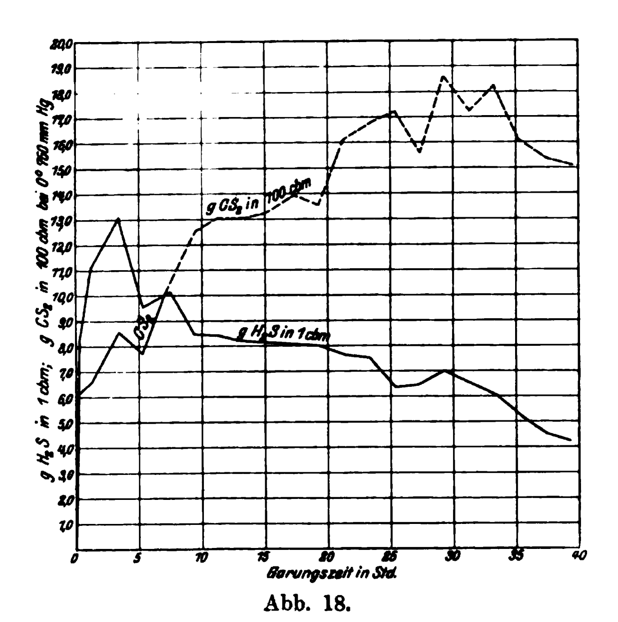


Abb. 18.

Was endlich den Chlorgehalt der Steinkohlen anbelangt, so nimmt der Chlorgehalt des Gases mit zunehmender Garungszeit ab. Es stellt sich die Entwicklung bzw. der Übergang in das Gas nach Untersuchungen von Dr. C. Otto & Co. bei westfälischer Kohle wie folgt (vgl. Fig. 19):

Tabelle V.

Chlorbestimmung im Gas während der Dauer einer Garungszeit.

	Zeit	In 1 cbm Gas bei 0° und 760 mm B waren
1.	Nach $1^1/_2$ Std.	0,06688 g Cl
2.	3 „ später	0,06021 „ „
3.	3 „ „	0,04345 „ „
4.	3 „ „	0,03610 „ „
5.	3 „ „	0,01950 „ „
6.	3 „ „	0,01590 „ „
7.	3 „ „	0,01202 „ „
8.	3 „ „	0,00516 „ „

Ende der Garung.

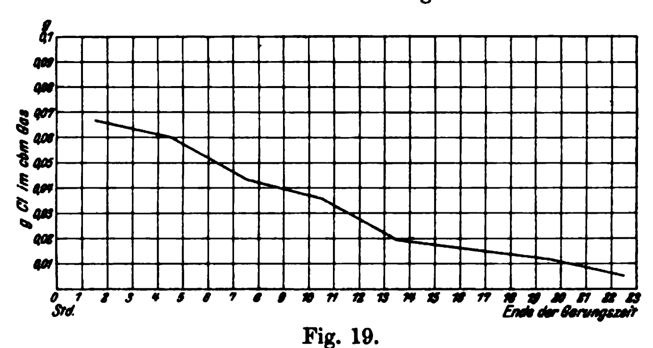
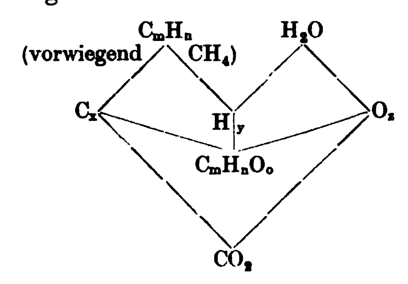


Fig. 19.

Der Höhepunkt der Gasentwicklung liegt bei ca. 900—1000° C. Nachstehendes Schema, auf welchem der Einfachheit halber Stickstoff und Schwefel als unwesentliche Bestandteile fortgelassen sind, wird den Verkokungsprozeß gut verdeutlichen:



Über die Reihenfolge der bei der Verkokung der Steinkohlen in denselben sich abspielenden Reaktionen und ihre Tragweite fehlen heute noch gewisse Erfahrungssätze, und solange die Zusammensetzung der Steinkohle nicht bekannt ist, werden wohl die eigentlichen inneren Vorgänge der Verkokung in Dunkel gehüllt bleiben.

Die organischen Verbindungen, welche die Steinkohle bilden, zersetzen sich bei der im Koksofen herrschenden Hitze, und die Spaltungsprodukte treten wieder in andere Bindungen zueinander: es bilden sich Verbindungen, welche bei der erhöhten Temperatur bestehen können. Die Natur der so entstehenden flüchtigen Produkte hängt demnach wesentlich von letzterer ab. Je höhere Temperatur herrscht, und je länger die Erhitzung dauert, desto mehr wird von den anfangs in Dampfform entwickelten Produkten in Heizgase übergeführt, und desto wechselnder wird ihre Konstitution. Außer der Temperatur hat auch die Gestalt des Ofens, welcher den sich bildenden Gasen mehr oder weniger lange Zeit zur Berührung der heißen Ofenwände gestattet, und die gegenseitige Verwandtschaft der gebildeten Entgasungsprodukte Einfluß. Die größte Rolle spielt natürlich die Art der Kokskohle. Je mehr Wasserstoff dieselbe enthält und je weniger Sauerstoff, desto überwiegender wird die Menge der Zersetzungsprodukte sein, welche ersterer mit dem Kohlenstoff bildet.

Nach den bisherigen Untersuchungen bilden sich bei der Steinkohlendestillation folgende Verbindungen:

I. Koks.

II. Leuchtgas[1]).

1. Leuchtende Bestandteile oder Lichtgeber:

a) Gase:

Azetylen C_2H_2
Äthylen C_2H_4
Propylen C_3H_6
Butylen C_4H_8
Allylen C_3H_4
Krotonylen C_4H_6
Teren C_5H_8.

b) Dämpfe:

Benzol C_6H_6
Toluol C_7H_9
o-m-p-Xylol C_8H_{10}
Äthylbenzol C_8H_{10}
Propylbenzol C_9H_{12}
Äthyltoluole C_9H_{14}
Pseudokumol C_9H_{12}
Mesitylen C_9H_{12}
Hemellithol C_9H_{12}
Durol $C_{10}H_{14}$
Zyklopentadiën C_5H_6
Thiophen C_4H_4S
Styrolen C_8H_8
Naphthalin $C_{10}H_8$
Methylnaphthalin $C_{11}H_{10}$
Fluoren $C_{13}H_{10}$
Fluoranthen $C_{15}H_{10}$
Butan C_4H_{10}
Pentan C_5H_{12}
Hexan C_6H_{14}
Heptan C_7H_{16}
Oktan C_8H_{18}
Nonan C_9H_{20}
Dekan $C_{10}H_{22}$.

---

[1]) Compt. rend. **156**, 144, 325, 557, 797, 1987; **157**, 204. Journ. f. Gasbel. 1913, S. 1034.

2. Verdünnende Bestandteile oder Lichtträger:

Wasserstoff H_2
Methan CH_4
Äthan C_2H_6
Propan C_3H_8
Kohlenoxyd CO.

3. Verunreinigende Bestandteile:

Kohlensäure CO_2
Ammoniak NH_3
Zyanwasserstoff HCN
Zyanmethyl C_2H_3N
Schwefelwasserstoff SH_2
Methylmerkaptan $CH_3 \cdot SH$
Schwefelmethyl $(CH_3)_2S$
Äthylmerkaptan $C_2H_5 \cdot SH$
Schwefeläthyl $(C_2H_5)_2S$
Schwefelkohlenstoff CS_2
Kohlenoxysulfid COS
Stickstoff N_2.

III. Teer.[1]

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
A. Kohlenwasserstoffe.			
1. Methanreihe, C_nH_{2n-2}.			
Methan	CH_4	—	—
Äthan	C_2H_6	—	—
Propan	C_3H_8	—	—20°
Butan, normales	C_4H_{10}	—	—1°
Pentan, normales	C_5H_{12}	flüssig	37—39°
Isopentan	C_5H_{12}	„	30°
Hexan, normales	C_6H_{14}	„	69—71°
Heptan, normales	C_7H_{16}	„	98°
Äthylisoamyl	C_7H_{16}	„	90,3°
Oktan I	C_8H_{18}	„	119—120°
„ II	C_8H_{18}	„	124°
Nonan I	C_9H_{20}	„	130°
„ II	C_9H_{20}	„	150,8°
Decan I	$C_{10}H_{22}$	„	158—161°
„ II	$C_{10}H_{22}$	„	170—171°
Undekan	$C_{11}H_{24}$	„	180—182°
Duodekan	$C_{12}H_{26}$	„	200—202°
Tredekan	$C_{13}H_{28}$	„	218—220°
Quatuordekan	$C_{14}H_{30}$	„	236—240°
Quindekan	$C_{15}H_{32}$	„	258—262°
Sedekan	$C_{16}H_{34}$	„	280°
Feste Paraffine	$C_{17}H_{36}$	40—60°	—
bis	$C_{27}H_{56}$	—	—
2. Äthylenreihe, C_nH_{2n}.			
Äthylen	C_2H_4	—	—110°
Propylen	C_3H_6	—	—
Butylen, normales	C_4H_8	—	—5°
Pseudobutylen	C_4H_8	—	—1°
Isobutylen	C_4H_8	—	—8°
Amylen, normales	C_5H_{10}	flüssig	—39—40°
„	C_5H_{10}	„	—35—36°

[1] Lunge - Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. 1912, Bd. I, S. 221ff.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Hexylen	C_6H_{12}	flüssig	68—70°
"	C_6H_{12}	"	72—74°
Heptylen	C_7H_{14}	"	96—99°
3. Hexahydroadditionsprodukte der Benzolreihe C_nH_{2n} (Naphthene).			
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	"	69°
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	"	97°
Hexahydroisoxylol	C_8H_{16}	"	118°
4. Azetylenreihe, C_nH_{2n-2}.			
Azetylen	C_2H_2	—	—
Allylen	C_3H_4	—	—
Krotonylen	C_4H_6	flüssig	18°
Valylen (Piperylen)	C_5H_8	"	41—42°
Hexoylen	C_6H_{10}	"	80°
Höhere Glieder	$C_{12}H_{20}$	"	201°
" "	$C_{14}H_{24}$	"	240°
" "	$C_{16}H_{28}$	"	280°
5. Tetrahydroadditionsprodukte der Benzolreihe, C_nH_{2n-2} (Naphthylene).			
Tetrahydrobenzol	C_6H_{10}	"	82°
Tetrahydrotoluol	C_7H_{12}	"	103—105°
Tetrahydroxylol	C_8H_{14}	"	129—132°
6. Reihe, C_nH_{2n-4}.			
Cyklopentadëin	C_5H_6	"	42,5°
Nonon	C_9H_{14}	"	174°
7. Dihydroadditionsprodukte der aromatischen Reihe, C_nH_{2n-4} (Terpene).			
Dihydrobenzol	C_6H_8	"	81,5°
Dihydrotoluol	C_7H_{10}	"	105—108°
Dihydroxylol	C_8H_{12}	"	132—134°
Dihydrocymol	$C_{10}H_{16}$	"	174°
8. Benzolreihe, C_nH_{2n-6}			
Benzol	C_6H_6	4,5—7°	81,1°
Toluol	C_7H_8	flüssig	111°
Xylole	C_8H_{10}	"	—
Orthoxylol	—	"	143°
Metaxylol	—	"	139°
Paraxylol	—	15°	137,5—138°
Äthylbenzol	C_8H_{10}	flüssig	138°
Propylbenzol	C_9H_{12}	"	—
Äthyltoluole	C_9H_{14}	"	—
Pseudokumol	C_9H_{12}	"	168°
Mesitylen	C_9H_{12}	"	164°
Hemellithol	C_9H_{12}	"	175°
Durol	$C_{10}H_{14}$	80—81°	196°
Andere Tetramethylbenzole	—	—	—
9. Styrol, C_nH_{2n-8}	C_8H_8	flüssig	145°
Styrolenhydrür (?)	C_8H_{10}	"	—

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
10. Inden, C_nH_{2n-10}	C_9H_8	„	178°
Hydrinden	C_9H_{10}	„	174°
Methylinden	$C_{10}H_{10}$	„	195—120°
Dimethylinden	$C_{11}H_{12}$	„	—
11. Dicyklopentadiën	$C_{10}H_{12}$	40,5°	170°
12. Naphthalin, C_nH_{2n-2}	$C_{10}H_8$	80°	218°
Naphthalinhydrür	$C_{10}H_{10}$	flüssig	200—210°
Naphthalintetrahydrür	$C_{10}H_{12}$	„	190°
α-Methylnaphthalin	$C_{11}H_{10}$	„	243°
β- „	$C_{11}H_{10}$	32,5°	242°
Dimethylnaphthalin	$C_{12}H_{12}$	flüssig	262—264°
13. Acenaphthen, C_nH_{2n-14}	$C_{12}H_{10}$	95°	277,5°
Acenaphthenhydrür	$C_{12}H_{12}$	—	260°
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	70,5°	254°
14. Fluoren, C_nH_{2n-16}	$C_{13}H_{10}$	113°	295°
15. Anthrazen, C_nH_{2n-18}	$C_{14}H_{10}$	213°	360°
Anthrazendihydrür	$C_{14}H_{12}$	106°	305°
Anthrazenhexahydrür	$C_{14}H_{16}$	63°	290°
Anthrazenperhydrür	$C_{14}H_{24}$	88°	250°
Methylanthrazen	$C_{15}H_{12}$	208—210°	über 360°
Isomethylanthrazen	$C_{15}H_{12}$	202—204°	—
Dimethylanthrazen (?)	$C_{16}H_{14}$	224—225°	—
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	99—100°	340°
Phenanthrentetrahydrür	$C_{14}H_{14}$	flüssig	300—304°
Phenanthrenoktohydrür	$C_{14}H_{18}$	„	—
Phenanthrenperhydrür	$C_{14}H_{24}$	—3°	270—275°
Pseudophenanthren (?)	$C_{16}H_{12}$	115°	über 360°
Synanthren	$C_{15}H_{10}$	189—195°	—
Fluoranthen	$C_{15}H_{10}$	109°	über 360°
Pyren	$C_{16}H_{10}$	148°	über 360°
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	250°	436°
Chrysenhydrür	$C_{18}H_{28}$	flüssig	360°
Chrysenperhydrür	$C_{18}H_{30}$	115°	353°
Chrysogen	—	280—290°	—
Reten	$C_{18}H_{18}$	98—99°	350°
Retendodekahydrür	$C_{18}H_{30}$	flüssig	336°
Succisteren (?)	—	160—162°	über 300°
Picen	$C_{22}H_{14}$	364°	518—520°
Piceneikosihydrür	$C_{22}H_{34}$	flüssig	360°
Picenperhydrür	$C_{22}H_{36}$	175°	360°
Benzerythren	$C_{24}H_{18}$	307—308°	—
Cracken	$C_{24}H_{18}$	308°	über 500°
Bitumen	—	—	—
Truxen	$C_{27}H_{19}$	365°	—

B. Sauerstoffhaltige Körper.

Wasser	H_2O	0°	100°
Methylalkohol	CH_4O	flüssig	63°
Äthylalkohol	C_2H_6O	„	78,5°
Azeton	C_3H_6O	„	56°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Äthylmethylketon (?)	C_4H_8O	—	77,5—81°
Säuren und Phenole			
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	16°	119°
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	121°	249°
Phenol (Karbolsäure)	C_6H_6O	42°	184°
Orthokresol	C_7H_8O	32°	187°
Parakresol	C_7H_8O	36°	201°
Metakresol	C_7H_8O	3—4°	202°
Xylenole: Orthoxenol 1, 2, 4	$C_8H_{10}O$	61°	225°
„ Metaxenol 1, 2, 3	$C_8H_{10}O$	73°	216°
„ Metaxenol 1, 3, 4	$C_8H_{10}O$	26°	211,5°
„ Paraxenol 1, 3, 4	$C_8H_{10}O$	74,5°	211—213°
α-Naphthol	$C_{10}H_8O$	94—96°	280°
β-Naphthol	$C_{10}H_8O$	122°	294°
Phenole der Anthrazenreihe (?)	—	—	—
α-Pyrokresol	$C_{15}H_{14}O$	196°	350° (?)
β- „	$C_{15}H_{14}O$	124°	—
γ- „	$C_{15}H_{14}O$	105°	—
Kumaron	C_8H_6O	flüssig	169°
p-Methylkumaron	C_9H_8O	„	197—199°
m- „	C_9H_8O	„	195—196°
o- „	C_9H_8O	„	190—191°
o-p-Dimethylkumaron	$C_{10}H_{10}O$	„	221—222°
m-p- „	$C_{10}H_{10}O$	„	221°
o-m- „	$C_{10}H_{10}O$	„	216°
Diphenylenoxyd	$C_{12}H_8O$	81—85°	275,5°

C. Schwefelhaltige Körper.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Schwefelwasserstoff	H_2S	—	—
Schwefelammonium	$(NH_4)_2S$	—	—
Schwefelzyanammonium	$(NH_4)NCS$	—	—
Schwefeldioxyd	SO_2	—	—
Schwefelkohlenstoff	CS_2	—	47°
Kohlenoxysulfid	COS	—	—
Methylmerkaptan	$CH_3 \cdot SH$	—	20°
Schwefelmethyl	$(CH_3)_2S$	—	41°
Äthylmerkaptan	$C_2H_5 \cdot SH$	—	36°
Schwefeläthyl	$(C_2H_5)_2S$	—	91°
Thiophen	C_4H_4S	flüssig	84°
α-Thiotolen	C_5H_6S	„	113°
β- „	C_5H_6S	„	113°
α-α-Thioxen	C_6H_8S	„	135—136°
α-β- „	C_6H_8S	„	136—137°
α-β'- „	C_6H_8S	„	137—138°
β-β- „	C_6H_8S	„	136—137°
α-β-β-Trimethyltiophen	$C_7H_{10}S$	„	163°
Tetramethyltiophen	$C_8H_{12}S$	„	182—184°
Biophen	$C_4H_4S_2$	„	165—170°
α'-α-Dithienyl	$C_8H_6S_2$	33°	—
β'-β- „	$C_8H_6S_2$	132,4°	—

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Trithienyl	$C_{12}H_8S_3$	147°	357°
Thionaphthen	C_8H_6S	30—31°	220—221°
Thiophthen	$C_6H_4S_2$	flüssig	224—226°
Diphenylensulfid	$C_{12}H_8S$	—	—

D. Chlorhaltige Körper.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	—	—

E. Stickstoffhaltige Körper.

I. Basische.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Ammoniak	NH_3	—	—
(Schwefelammonium und Schwefelzyanammonium s. u.)			
Methyl- und Äthylamine usw.	—	—	—
Cespitin (?)	$C_5H_{13}N$	flüssig	95°
Anilin	C_6H_7N	—8°	182°
Homologe desselben (?)	—	—	—
Pyridin	C_5H_5N	flüssig	117,6°
α-Picolin	C_6H_7N	„	135°
β- „	C_6H_7N	„	138°
γ- „	C_6H_7N	„	?
α-α-Lutidin	C_7H_9N	„	143°
α-β- „	C_7H_9N	„	162—162₀
α-γ- „	C_7H_9N	„	157°
α-β′- „	C_7H_6N	„	(?)
β-γ- „	C_7H_9N	„	163,5—164,5°
β-β′- „	C_7H_9N	„	169—170°
γ-Äthylpyridin	C_7H_9N	„	164—166°
α-γ-α′-Collidin	$C_8H_{11}N$	„	171—172°
α′-β-γ- „	$C_8H_{11}N$	„	165—168°
Parvolin (?)	$C_9H_{13}N$	„	188°
α-β-γ-β′-Tetramethylpyridin	$C_9H_{13}N$	„	232—234°
Coridin (?)	$C_{10}H_{15}N$	„	211°
Rubidin (?)	$C_{11}H_{17}N$	„	230°
Viridin (?)	$C_{12}H_{19}N$	„	251°
Chinolin (Leukolin)	C_9H_7N	„	239°
Isochinolin „	—	28°	236°
Chinaldin (-Methylchinolin)	$C_{10}H_9N$	flüssig	243°
Iridolin (-Methyllepidin)	$C_{10}H_9N$	„	252—257°
Kryptidin (Dimethylchinolin)	$C_{11}H_{11}N$	„	274°
Tetrakolin (?)	—	—	—
Oktakolin (?)	—	—	—
Acridin	$C_{13}H_9N$	107°	über 360°
2-Methylacridin	$C_{14}H_{11}N$	134°	—
4-Methylacridin	$C_{14}H_{11}N$	88°	—
2-4-Dimethylacridin	$C_{15}H_{13}N$	71°	—
Hydroacridin	$C_{13}H_{11}N$	107°	—

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
II. Nicht basische.			
Pyrrol	C_4H_5N	flüssig	133°
Zyanammonium	$CN \cdot NH_4$	—	—
Zyanmethyl (Azetonnitril)	$CH_3 \cdot CN$	flüssig	79°
Benzonitril	$C_6H_5 \cdot CN$	„	196°
Isozyanmethyl	C_2H_3N	—	59,6°
Karbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°
Phenyl-α-naphthylkarbazol	$C_{16}H_{11}N$	225°	über 440°
Phenyl-β-naphthylkarbazol	$C_{16}H_{11}N$	330°	—

F. Freier Kohlenstoff.

Formel: C_x.

IV. Ammoniakwasser.[1]

A. Flüchtige Ammoniakverbindungen.

Kohlensaures Ammoniak	$(NH_4)_2CO_3$
Halbsaures kohlensaures Ammoniak	$(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$
Saures kohlensaures Ammoniak	$(NH_4)HCO_3$
Schwefelammonium	$(NH_4)_2S$
Saures Schwefelammonium	$(NH_4)HS$
Ammoniumpolysulfide	$(NH_4)_2S_x$
Zyanammonium	NH_4CN
Essigsaures Ammoniak (?)	$CH_3 \cdot COO \cdot NH_4$
Freies Ammoniak	NH_3.

B. Nichtflüchtige (fixe) Ammoniakverbindungen.

Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$
Chlorammonium	NH_4Cl
Ammoniumsulfit	$(NH_4)_2SO_3$
Ammoniumthiosulfat	$(NH_4)_2S_2O_3$
Ammoniumthiokarbonat	$(NH_4)_2CS_3$
Rhodanammonium	NH_4SCN
Ferrozyanammonium	$(NH_4)_4Fe(CN)_6$.

C. Bestandteile organischer Natur.

Pyridinsalze z. B.	$C_6H_5N \cdot HCl$
Alkohole	C_2H_5OH, CH_3OH
Phenole	C_6H_5OH
Benzol und Homologe	C_nH_{2n-6}.
Naphthalin	$C_{10}H_8$.

Ein Teil dieser Stoffe entsteht unmittelbar aus der Kohle, der andere aus den ersten Produkten. So werden besonders an den weniger erhitzten Stellen des Koksofens ohne Frage Verdichtungen der Destillate stattfinden, die bei höherer Temperatur sich wieder spalten und dann eine andere Konstitution annehmen.

[1]) Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Bd. II, 1912, S. 177.

Da die hohe Temperatur die Verwandtschaft des Kohlenstoffs zu den flüchtigen Elementen steigert, diese somit einen größeren Teil davon mit wegnehmen, so werden also die bei hoher Temperatur entstehenden Verbindungen kohlenstoffreicher, aber wasserstoff- und sauerstoffärmer sein, als die bei niedriger Temperatur sich bildenden, d. h. die Bindung der Kohlenstoffatome darf bei hoher Temperatur nicht als einfache (abgesehen von den gesättigten Fettkörpern) und die Kette nicht als offen vorausgesetzt werden, sondern wir haben eine geschlossene Kohlenstoffkette mit mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome. Bei niedriger Temperatur werden daher wohl vorwiegend Fettkörper entstehen, welche bei höherer Temperatur sich in aromatische Körper molekular verdichten werden, um dann wieder pyrogen zu zerfallen.

Hinsichtlich der pyrogenen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe galt im allgemeinen bisher die Theorie Berthelots, dessen Ansichten über die Spaltung von Methan, Äthan und Äthylen die folgende Tabelle vor Augen führt.

Methan	a)	$2\,CH_4 = C_2H_6 + H_2$
	b)	$2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$
Äthan	a)	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
	b)	$2\,C_2H_6 = C_2H_2 + 2\,CH_4 + H_2$
Äthylen	a)	$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$
	b)	$2\,C_2H_4 = C_2H_2 + C_2H$

Das Azetylen stellt hiernach also das hauptsächlichste und erste Produkt der Spaltung von anderen Kohlenwasserstoffen dar und soll sich dann rasch zu Benzol polymerisieren und unter Vereinigung mit mehr Azetylen Styrol, Naphthalin, Anthrazen usw. bilden gemäß nachstehenden Formeln:

Benzol . . .	$3\,C_2H_2 = C_6H_6$
Styrol . . .	$C_6H_6 + C_2H_2 = C_8H_8$
Naphthalin .	$C_6H_6 + 2\,C_2H_2 = C_{10}H_8 + H_2$ oder
	$C_8H_8 + C_2H_2 = C_{10}H_8 + H_2$
Anthrazen .	$2\,C_6H_6 + C_2H_2 = C_{14}H_{10} + 2\,H_2$

Prof. Lewes, der der Theorie Berthelots im Prinzip zustimmte, wenn er auch bei Äthylen eine Spaltung primär in gleiche Volumina Azetylen und Methan annahm nach der Formel:

$$3\,C_2H_4 = 2\,C_2H_2 + 2\,CH_4,$$

stellte fest, daß Azetylen je nach der Höhe der Temperatur sich entweder gemäß Berthelots Theorie zu aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisiert oder in seine Elemente spaltet.

Neuere Untersuchungen von Prof. Bone und Coward[1]) haben indes ergeben, daß Azetylen nicht das primäre Spaltungsprodukt höherer Kohlenwasserstoffe ist und daß dies auch für die niederen Glieder dieser Reihe gilt.

Nach den Untersuchungen der beiden Forscher zersetzt sich Methan gemäß folgender Tabelle sofort in Kohlenstoff und Wasserstoff, ohne daß entsprechend den Theorien von Berthelot und Lewes primär Azetylen und Wasserstoff entsteht nach der Formel: $CH_4 = C + 2\,H_2$. Maßgebend für den Zerfall ist weniger die Höhe der Temperatur, als die Berührung mit der heißen Oberfläche.

Zersetzung von Methan in Porzellanröhren.
Zusammensetzung des Gases nach 1 Std.

Temperatur	800°	1015°	1115°
Methan	91,6	48,2	9,15
Wasserstoff	8,4	51,8	90,85
Azetylen	—	—	—
% ursprüngliches Gas zersetzt	4,4	35,0	83,3

Äthan spaltet sich zunächst in Äthylen und Wasserstoff und Äthylen dann bei weiterer Erhitzung in Kohlenstoff und Methan:

$$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2 = C + CH_4 + H_2.$$

Bei 675° fand eine Abscheidung von ca. 45% des ursprünglichen C-Gehaltes des Gases statt und ferner von ca. 4% des Gewichtes des ursprünglichen Gases an Naphthalin; Azetylen bildete sich nur wenig, Benzol gar nicht. Bei 800° ergab sich folgendes Bild:

Zersetzung von Äthan bei 800°.

Zeit in Minuten	1	5	15	30	60
Azetylen	1,90	1,20	0,50	Spur	—
Äthylen	11,20	4,40	0,75	—	—
Äthan	17,90	2,40	—	—	—
Methan	31,30	54,55	64,55	66,0	63,75
Wasserstoff	37,70	37,45	34,10	34,0	36,25
Verhältnis $\frac{CH_4}{H_2}$	0,83	1,46	1,90	1,94	1,75
Verdichtbare Produkte		kleine Mengen		praktisch nichts	

Nach dieser Tabelle ist etwas mehr Methan entstanden, als der obigen Formel entspricht, es muß sich also gleichzeitig wohl Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff synthetisch bilden.

[1]) Vortrag vor der Versammlung der Institution of Gas-Eng., Juni 1908, ausführlich wiedergegeben in The Gas World und auszugsweise im Journ. f. Gasbel. 1908, S. 803ff.

Äthylen scheidet bei 575° keinen Kohlenstoff (weniger als 1%), bildet aber als erstes Zerfallprodukt Azetylen, das sich polymerisiert; durch Anlagerung von Wasserstoff an einen Teil des Äthylens entsteht auch etwas Äthan, vor allem aber Methan. Bei höherer Temperatur bilden sich viel weniger aromatische Kohlenwasserstoffe, statt dessen aber zeigt sich neben teerigen Dämpfen weit mehr abgeschiedener Kohlenstoff, indem das primär entstandene Azetylen in hohem Maße zerlegt wird: $C_2H_4 = CH_4 + C$.

Zersetzung von Äthylen bei 800°.

Zeit in Minuten	1	5	15	30
Azetylen	3,0	3,90	3,85	—
Äthylen	57,25	21,40	9,65	0,9
Äthan	3,25	5,00	1,30	—
Methan	29,40	53,40	64,45	67,7
Wasserstoff	7,10	17,00	20,75	21,4
Verhältnis $\frac{CH_4}{H_2}$	4,14	3,1	3,1	2,1

Azetylen polymerisiert sich bei Temperaturen bis 700° größtenteils (60%) zu schwerer flüchtigen Produkten von höherem Molekulargewicht, etwa 35% zersetzen sich und ein kleiner Teil bildet durch direkte Wasserstoffanlagerung Äthylen bzw. Äthan. Etwa 20% des Gewichts des Gases scheidet sich als C ab. Bei über 700° hört die Polymerisationsfähigkeit auf, und das Gas beginnt zu zerfallen.

Zersetzung von Azetylen bei 800°.

Zeit in Minuten	1	5	15	60
Azetylen	25,9	7,3	1,35	—
Äthylen	4,2	2,7	—	—
Äthan	2,65	0,7	—	—
Methan	15,00	35,3	37,65	43,0
Wasserstoff	52,25	54,0	61,00	57,0
Verhältnis $\frac{CH_4}{H_2}$	0,3	0,65	0,6	0,75

Bei über 800° verläuft die Zersetzung von Äthan, Äthylen und Azetylen im Gegensatz zu der des Methans so rasch, daß der Einfluß höherer Temperaturen hinsichtlich der primären Vorgänge nicht festgestellt werden kann, jedoch ist bei 1000—1200° keiner der drei Kohlenwasserstoffe länger als 5 Minuten beständig.

Auf Grund seiner Untersuchungen schließt Prof. Bone, besonders mit Rücksicht auf das Auftreten der großen Mengen Methan, daß das Methan nicht als unmittelbares Zerfallsprodukt gelten kann, sondern durch Wasserstoffangliederung an einen der anfänglichen Körper, als

welche ungesättigte Reste wie CH_3, $:CH_2$ oder $\vdots CH$ in Frage kommen, gebildet wird.

Durch praktische Versuche fanden die Forscher auch den Verlauf dieser Bildung des Methans durch direkte Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Reste bestätigt.

Hiernach hat man sich also den Verlauf der Kohlenwasserstoffzerlegung bei hohen Temperaturen wie folgt vorzustellen:

Bei Äthan und Äthylen tritt zunächst eine Wasserstoffabspaltung ein unter gleichzeitiger Lockerung oder Lösung (entsprechend der Temperatur) beider Kohlenstoffatome. In letzterem Falle entstehen ungesättigte Reste wie $:CH_2$ und $\vdots CH$, welche gleichzeitig nebeneinander und zwar schnell gemäß folgendem Schema entweder

a) $CH_2:CH_2$ und $CH \vdots CH$ beim Zusammentreffen mit anderen gleichartigen Resten bilden, oder
b) direkt in C und H zerfallen, oder
c) unter Wasserstoffanlagerung Methan bilden.

Je nach Temperatur und Menge des anwesenden Wasserstoffs wiegt die eine oder die andere der drei Möglichkeiten vor.

$$\underset{\text{Äthan}}{\begin{matrix} H\ H \\ HC \cdot CH \\ H\ H \end{matrix}} = [2\ (:CH_2) + H_2] = \begin{cases} (a)\ C_2H_4 + H_2 \\ (b)\ 2\,C + 2\,H_2 + H_2 \\ (c)\ \text{plus}\ H_2 = 2\,CH_4 \end{cases}$$

$$\underset{\text{Äthylen}}{\begin{matrix} H\ H \\ C:C \\ H\ H \end{matrix}} = [2\ (\vdots CH) + H_2] = \begin{cases} (a)\ C_2H_2 + H_2 \\ (b)\ 2\,C + H_2 + H_2 \\ (c)\ \text{plus}\ 2\,H_2 = 2\,CH_4 \end{cases}$$

Aus Azetylen entstehen bei über 700° (bei niedrigerer Temperatur findet Polymerisation statt) $\vdots$ CH-Reste, welche gemäß nachstehendem Schema entweder

a) in C und H zerfallen, oder
b) unter Wasserstoffanlagerung Methan bilden.

$$HC \vdots CH = [2\ (\vdots CH)] = \begin{cases} (a)\ 2\,C + H_2 \\ (b)\ \text{plus}\ 3\,H_2 = 2\,CH_4 \end{cases}$$

Azetylen
polymerisiert sich zu Benzol
bei niederer Temperatur

Einen weiteren Einblick in die Zersetzungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe gewähren die nachstehenden Versuche, veranschaulicht durch Fig. 20 und 21, des Verfassers[1]) beim Überleiten von Methan

[1]) Oskar Simmersbach, Über die Zersetzung des Koksofengases. Stahl und Eisen 1913.

und Äthylen über Schamotte, die mit Dissoziationskohlenstoff bedeckt ist, die also den Verhältnissen im Koksofen ziemlich entsprechen.

Zersetzung von Äthylen beim Leiten über Schamotte, die mit Dissoziationskohlenstoff bedeckt ist.

Nach Erhitzung auf °C	Äthylen Vol. %	Dauer der Einwirkung Sek.
500	90,4	45
600	88,9	38
650	71,5	38
700	61,1	36
750	34,3	45
800	16,8	38
850	8,9	36
900	1,1	43
1000	0,3	40

Fig. 20.

Fig. 21.

Zersetzung von Methan beim Leiten über erhitzte Schamotte, die mit Dissoziationskohlenstoff bedeckt ist.

Bestandteil	Ursprüngliche Zusammensetzung	Nach Erhitzen auf				
		800° C	900° C	1000° C	1100° C	1200° C
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
O_2	0,3	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
CO	0,3	0,7	0,8	0,8	0,5	0,5
C_nH_m	0,7	0,4	0,3	0,1	0,0	0,0
CH_4	68,3	58,5	54,3	32,6	7,7	5,8
H_2	30,4	40,2	44,3	65,4	94,6	93,5
Dauer der Einwirkung Sek.		79	84	79	90	71

Der Verkokungsprozeß ist mit dem Aufhören des Flammens beendet, keineswegs aber zugleich die Entgasung des Koks. Dieselbe wird überhaupt niemals im Koksofen eine vollkommene, da in demselben eine viel zu niedrige Temperatur herrscht. Erst bei größerer Hitze, z. B.

vor den Formen des Hochofens, erhalten wir einen vollständig entgasten Koks. Beim Verkoken bleiben stets Wasserstoff und Sauerstoff, sowie Stickstoff und organischer Schwefel im Koks zurück, teils okkludiert, teils in Form sehr feuerbeständiger Kohlenwasserstoffverbindungen.

Das Entweichen der Gase der Steinkohle während des Verkokungsprozesses verursacht, abgesehen von der anfänglichen Aufblähung, deren Höhepunkt bei ca. 600° C liegt, eine stetig zunehmende Volumenverminderung des aus der Kohle ausbrennenden Kokskuchens, so zwar daß diese Volumenverminderung erst mit der Entgasung, entsprechend der üblichen Garungszeit, ein Ende nimmt. Die Form der Poren, welche bis dahin noch in ihrer Bildung durch die eingeschlossenen Gase beeinflußt war, wird gegen Ende des Prozesses eine endgültige, an der auch das nachherige Löschen nichts mehr zu ändern vermag. Der Ansicht, daß eine Volumenverminderung durch das Löschen erfolge, kann nicht beigepflichtet werden.

Von Einfluß auf die Verkokung erscheint das Einstampfen der Kohle in den Öfen. Je lockerer sich die Kokskohle im Ofen einfüllt, eine desto größere Menge Luft gelangt in den Ofenraum, deren Einwirkung auf den Verlust an Kohlenstoff, wie im vorigen Kapitel erwähnt, eine nachteilige bleibt.

Durch das Stampfen der Kokskohle verliert die gemahlene Steinkohle bis 25% an Volumen; die Kohle wird also durch das Stampfen auf drei Viertel ihres Volumens in lose geschüttetem Zustande zusammengedrängt, und der Koks wird um 25% dichter. Durch das Stampfen legen sich die Kohlenteilchen dicht und glatt aufeinander und backen infolgedessen bei der darauffolgenden Hitze im Koksofen viel leichter, als wenn sie nur lose geschüttet sind. Das Bindemittel bildet die Feuchtigkeit, jedoch wird bei der gemahlenen Kohle kein höherer Grad von Nässe verlangt als bei gewaschener Kohle.

Die Garungszeit kann bei gleicher Einsatzmenge je nach der Beschaffenheit der Kokskohle und dem Ofensystem (besonders nach den Querschnittsverhältnissen) verschieden sein. Gewöhnlich bewegt sich die Brennzeit zwischen 20 und 30 Stunden.

Je breiter der Ofen, desto mächtiger die Verkokungsnaht, d. h. die Isolierschicht zwischen der Wärmequelle (Ofenwand) und dem Wärmeverzehrer (unverkokte Kohle), und desto langsamer geht unter sonst gleichen Verhältnissen die letzte Garung vor sich. Es wurden z. B. bei Regenerativöfen und Ostrauer Kohle pro cbm Ofeninhalt

bei 0,4 m l. W 0,74 t trockener Kohle pro cbm u. 24 Std. verkokt
„ 0,45 m „ „ 0,68 t „ „ „ „ „ 24 „ „
„ 0,675 m[1]) „ 0,42 t „ „ „ „ „ 24 „ „

[1]) Dieser Ofen erhielt außerdem noch Hilfsheizung von oben, so daß die Abnahme von 0,68 auf 0,42 t um so bemerkenswerter bleibt.

Bei Öfen mit horizontalen Heizkanälen fand Göhrum[1]) für andere Kohle

bei 0,45 m l. W.	0,49 t	Kohle pro cbm und	24 Std.
„ 0,52 m „ „	0,42 t	„ „ „ „	24 „
„ 0,59 m „ „	0,37 t	„ „ „ „	24 „

und bei Unterbrenneröfen und aus verschiedenen Öfen und mit verschiedener Kohle

bei 0,4 m l. W.	0,50—0,51 t	(Mittel 0,51 t)
„ 0,45 m „ „	0,40—0,53 t	„ 0,49 t
„ 0,55 m „ „	0,35—0,48 t	„ 0,43 t
„ 0,60 m „ „	0,39—0,47 t	„ 0,45 t

Also steht die Garungszeit im geraden Verhältnis zum Querschnitt des Ofens. Für stark blähende Kohlen nimmt man am geeignetsten schmale Öfen, da diese die Beschickung schnell erhitzen.

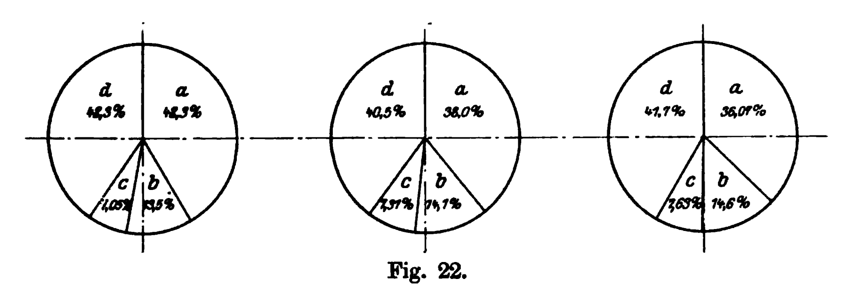


Fig. 22.

Was den Wärmeverbrauch für die Verkokung von 1 kg nasser Kohle anbelangt, so stellt sich dieser nach Untersuchungen von Carl Otto[2])

1. in Abhitzeöfen bei einer Endtemperatur von 950° C auf 710 WE
2. „ Regenerativöfen „ „ „ „ 910° C „ 683 „
3. „ „ „ „ „ „ 846° C „ 656 „

Diese Verkokungswärme setzt sich wie folgt zusammen:

	Versuch I 950° C	Versuch II 910° C	Versuch III 846° C
a) im Koks	300 WE	260 WE	236 WE
b) im Wasserdampf	96 „	96 „	96 „
c) in Teerdämpfen und Gas .	50 „	50 „	50 „
d) für die trockene Destillation	264 „	277 „	274 „
	710 WE	683 WE	656 WE

Obenstehende graphische Darstellung veranschaulicht diese Resultate (Fig. 22).

[1]) Göhrum, Stahl und Eisen 1903, S. 1212.

[2]) Dr.-Ing.-Dissertation, Technische Hochschule Breslau, 1913.

Mit steigender Temperatur wächst also der Wärmeverbrauch für 1 kg Kohle, und zwar hauptsächlich durch Erhöhung der spezifischen Wärme des Koks und seiner Erhitzung. Nasse Kohle verbraucht für den Verkokungsvorgang nach Otto weniger Wärme als trockene Kohle infolge der schützenden Einwirkung, die der Wasserdampf bei niederen Temperaturen auf einen Teil der Destillationsprodukte gegen die Einwirkung der Wärme auszuüben scheint. So stellt Carl Otto bei der Verkokung im elektrischen Ofen folgenden Wärmeverbrauch fest.

Temperatur	I trockene Kohle WE	II nasse Kohle (12% Wasser) WE
730°	600	570
840°	652	640

Je nach dem Koksausbringen wechselt der Wärmeverbrauch für die Verkokung, wie die nachstehenden Untersuchungen desselben Verfassers bei 840° C zeigen:

	Koksausbeute (n. Muck)	WE-Verbrauch pro kg trockene Kohle
Kohle 1.	89,50%	600 WE
„ 2.	79,50%	632 „
„ 3.	75,80%	650 „
„ 4.	70,53%	625 „
„ 5.	66,00%	615 „

V. Über Aussehen und Gestalt des Koks.

Nach der Entgasung bilden die Koks mehr oder minder feste Anhäufungen entgaster Kohlenteilchen. Da bei der Verkokung ein Schwinden und Zusammenziehen der Koksmasse eintritt, das zur Bildung von Spaltrissen führt, so reißt der glühend aus dem Ofen kommende Kokskuchen auseinander und zerteilt sich in prismatische Stücke, die nach Art des Basaltes in der Richtung der fortschreitenden Hitze unregelmäßig zerklüftet erscheinen. Das Gewicht der einzelnen Stücke schwankt zwischen 1—10 kg.

Die Spaltung des Kokskuchens erfolgt beim Herausdrücken, und zwar liegt die Trennungsfläche der Wandstücke senkrecht in der Ofenmitte, wo die Fußenden der Koksstücke aneinanderstoßen, da die Richtung des Verkokens von den Wänden nach der Mitte des Ofens fortschreitet. Die Ablösungsflächen des Koks liegen also wagerecht und die einzelnen Stücke können höchstens die Länge der halben Ofenweite erreichen.

Herrscht eine gleichmäßige Hitze, so liegt die Trennungsebene gerade in der Mittelebene; wird eine Seitenwand aber stärker erhitzt als die andere, so rückt die Trennungsfläche weiter fort.

Erscheint die Trennungsfläche nicht scharf ausgeprägt, so findet die Verkokung an dieser Stelle nur ungenügend statt; der Koks wird schaumig und rauh. Sind die Koksöfen breit und haben sie, (wie das von früher her noch hier und da üblich ist,) intensive Sohlenbeheizung, so schreitet die Verkokung von der Sohle aus fort (Fig. 23)[1] und der Koks zeigt dann Stengelbildung, und zwar werden die Stengel um so länger, je heißer die Ofensohle ist. Man sieht diese Erscheinung besonders bei backender Sinterkohle. Mit dem Fortfall der Sohlenbeheizung nimmt auch die Wirkung der Sohlentemperatur ab und die Verkokung schreitet von den Seitenwänden des Ofens fort (Fig. 24). Die Stengelbildung hört dann auf.

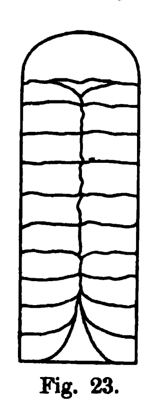


Fig. 23.

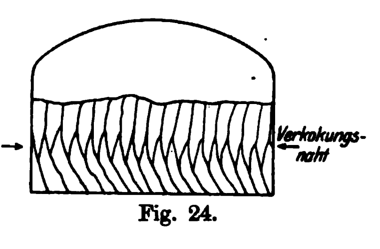


Fig. 24.

Die Geschwindigkeit der Verkokung stellt sich in der Stunde auf durchschnittlich etwa 0,7 cm, bis daß sich die beiden Verkokungsschichten in der Mitte des Ofens getroffen haben. Damit ist aber die Verkokung noch nicht beendet, wenn auch die Hauptkohlenmasse durchgekokt ist; es garen immer noch einige kleine Teile nach, so daß man mit $1-1^1/_2$ cm Geschwindigkeit pro Stunde der Wirklichkeit wohl näher kommt.

A. Bauer schätzt die Geschwindigkeit wie folgt:

1. Koksofen . . . . 1—1,5 cm pro Std.
2. Gasretorte . . . . 2,5 cm „ „
3. Platintiegel (Normalprobe) . . . 12 cm „ „

E. Bury[2]) stellte durch Messungen bei Koksöfen eine ähnliche Geschwindigkeit fest, und bei Gasretorten fand er ein Vordringen von 500°, d. h. des Beginns der lebhaften Destillationstemperatur, gemäß nachstehender Übersicht:

1. Koksofen . . . . 1,6 cm pro Std.
2. Gasretorte:
   a) mit niedriger Schicht und niedriger Temp. 2,5 cm
   b) mit hoher Schicht und hoher Temp. . . 2,6 cm
   c) mit niedriger Schicht und hoher Temp. . . 30,0 cm

Da also Ofenbreite und Verkokungstemperatur in einem bestimmten Verhältnis stehen, so zeigen beide auch bestimmte Einwirkungen auf Gestalt und Aussehen des Koks. Der Querschnitt durch einen Koks-

[1]) Nach Fr. Schreiber, Stahl und Eisen 1904, I, S. 525.
[2]) E. Bury, Journ. Gaslight 1907, p. 982.

kuchen läßt die verschiedene Art der Einwirkung der Hitze bzw. das Fortschreiten der Verkokung erkennen. Der Hauptteil des Kokskuchens gelangt durch die Hitze der Seitenwände des Ofens zur Verkokung, ein Teil durch diejenige des Gewölbes, und ein Teil wird — bei der früher üblichen, aber jetzt mehr und mehr fortfallenden Sohlenbeheizung der Kammer — auch durch die hierdurch zugeführte Wärme gebrannt. Je stärker der Ofen an einer der erwähnten Stellen beheizt wird, desto weiter schreitet an derselben auch die Verkokung vor, und desto stärker tritt sie dort in Erscheinung. Nach dem Aussehen eines Koks läßt sich daher beurteilen, ob die Wärmezufuhr eine gleichmäßige war oder nicht.

Im Bienenkorbofen schreitet der Verkokungsprozeß von oben nach unten fort, da die Erhitzung von oben her erfolgt. Infolgedessen sind die Absonderungsflächen der Koksstücke senkrecht gerichtet. Man erhält somit in den Bienenkorböfen sehr langstückigen, säulenförmigen Koks (vgl. Tafel I, Fig. 3).

Bei normalem Verlauf des Verkokungsprozesses zeigen die Seiten des Kokskuchens an den Ofenwänden eine wellenförmige Oberfläche, die sogenannten Blumenkohlköpfe, bestehend aus Scheiben von 6—8 cm Durchmesser, die in der Mitte höher sind, als am Rande. Spaltrisse ziehen sich in die Masse tief hinein, und zwar bis zu der Fläche, die zuletzt auf die Verkokungstemperatur erhitzt war. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß während der ersten Periode der Verkokung durch die entweichenden Gase die Koksmasse sich aufbläht, um sich dann wieder zusammenzuziehen. Stößt man den Koks nach dem Hauptentweichen der flüchtigen Bestandteile aus dem Ofen heraus, so haben sich noch keine Blumenkohlköpfe gebildet, man sieht aber wohl die Risse. Wird der Koks nun ausgegart, d. h. lange Zeit der heißen Ofentemperatur ausgesetzt, so bewirkt dies ein weiteres Zusammenschrumpfen, und zwar gerade am meisten dort, wo die Rißbildung stattfand. Hier konnte die Hitze am leichtesten einwirken, wodurch der zentrische Teil zwischen den Spaltrissen sich nun etwas heraushob. Die Koksrisse wachsen von der Wand in das Innere des Koks hinein, d. h. von der Blumenkohlkopfseite aus wagerecht. In der Richtung senkrecht zur Wand zeigen sie keine oder nur selten Risse. Solche Querrisse finden sich bei Koks aus magerer Kohle, besonders bei forciertem Ofengange. Es fällt dann auch, ähnlich dem Gaskoks, viel Knabbelkoks. Rasche Gasabsaugung (starker Zug) befördern die Bildung eines rissigen Koks, besonders bei Verwendung gasreicher Kohlen — daher die Bröckelhaftigkeit des Gaskoks; wird der Koks nach vollendeter Garungszeit dagegen noch im heißen Ofen einer Nachglut überlassen, so nimmt er an Härte zu.

Das Stampfen der Kohle vermindert nicht die Rissigkeit des Koks, sondern erhöht sie eher, weil die gleiche Gasmenge in einem kleinen

Kohlenvolumen zurückgehalten wird und daher bei der Entgasung mehr und in höherem Maße sich Schwindrisse bilden müssen.

Im Gegensatz zum Stampfen der Kohle macht ein Zusatz von gasarmer Kohle oder Koksasche den Koks weniger rissig, weil dadurch sich die Gasmenge erniedrigt. Verkokungsversuche mit einem Zusatz von 10—20% gasarmer Kohle oder feingemahlener Koksasche haben nach Fr. Schreiber[1]) gezeigt, daß die Rissigkeit hierdurch vermindert und das Stückkoksausbringen um 20% erhöht werden kann. Durch höheren Zusatz leidet die Backfähigkeit und der Koks wird mürbe.

Schwarze Köpfe können meist als Merkmal eines ungaren Brennens gelten. Jedoch kann das schwarze Aussehen des Koks auch daher kommen, daß der Koks beim Ausstoßen an einzelnen Stellen immer mit etwas Luft in Berührung kommt. Je rascher der Koks abgelöscht wird, desto weniger kommen solche unansehnlichen Stellen vor.

Wenn der Ofengang dagegen anormal verläuft, so fällt der Koks in dicken klobigen Stücken, „blockig", und erscheint mangelhaft geschmolzen, besonders in der Mitte, wo mehr oder minder schlechte und unverkohlte Teile zurückbleiben. Der Koks besitzt in diesem Falle nur eine geringe Festigkeit und hat ein schmutzig-schwarzes Aussehen, letzteres an den Kopfseiten vielfach noch durch grünlichen Schimmer verstärkt. Solche schlecht verkokte Teile sind im Hochofen sehr schädlich, da sie wegen ihrer geringen Festigkeit der zerstörenden Einwirkung des Kohlendioxyds sehr ausgesetzt sind und zugleich die Reibung der Beschickung nicht auszuhalten vermögen. Man vermeidet diesen anormalen Ofengang mit seinen schwarzen Köpfen, wenn man größere Wärme zuführt. Die Temperatursteigerung hilft nämlich die Hindernisse überwinden, welche der Wärmezufuhr nach dem Ofeninnern entgegenstehen, so daß dort die Verkokung bei genügender Temperatur und Garungszeit erfolgt und der Koks besser ausfällt. Um eine gleichmäßige Qualität Koks zu erzielen, bleibt gleichmäßige Beheizungstemperatur notwendige Bedingung.

Koks aus quellender Kohle zeigt nach der Ofenwandseite geringere Dichtigkeit, als nach dem Innern zu; solcher aus teerreicher Kohle weist auf der Oberfläche verbrannte Teerteilchen auf, die vielfach wie Graphit aussehen. Sie finden sich meistens bei zu heißem Ofengang, doch kann man derartige Stücke auch bei jeder anderen Kohle dann sehen, wenn der Gasabzug durch Verstopfen des Steigerohres verringert wird. Schaumige Stücke finden sich häufig bei Fettkohlen, die mit hohem Wassergehalt und rasch erhitzt sind, infolge des großen Volumens der frei werdenden Gase. Hat man bei Magerkohlen, die sich an sich zwar verkoken lassen, aber stark blähen, zum Ausgleich dieses Treibens im Ofen gasreiche Kohle zugesetzt, so werden die Spaltungsflächen in der

[1]) Stahl und Eisen 1904, S. 522.

Mitte des Kokskuchens, nicht wie sonst meist porös, sondern fast vollkommen glatt.

Die erwähnten ungaren Teile „Roher Kern" in der Mitte des Kokskuchens bei den sogenannten Fußenden haben stets ein dunkles Aussehen und enthalten bis über 20% flüchtige Bestandteile.

Analyse eines „Rohen Kerns"[1]).

83,96% C
3,55% H
4,07% O + S
1,42 N
6,99% Asche.

Der Destillationsversuch ergab:

12,25% Flüchtiges, und zwar
1,85% Teer
0,8% CO_2
0,1% H_2S
2,9% H_2O (inkl. 0,309% NH_3)
0,25% C_mH_n
6,35% Gase (CH_4, H, CO).

Ungarer Ofenkoks enthält mehr als 0,6% disponiblen Wasserstoff auf 100 C, wie die folgenden Analysen von ungarem Brech- und Knabbelkoks nach Streit[2]) zeigen. Infolge des hohen H-Gehaltes hat dann natürlich solcher Koks auch einen relativ hohen Heizwert.

	Ungarer Knabbelkoks	Ungarer Brechkoks
C	93,83	95,96
H	1,93	1,05
N	1,30 }	2,02
O	2,15 }	
S	0,79	1,24
	Auf 1000 Teile C kommen:	
Ges. H	20,6	11,00
an O geb. H	4,6	2,6
disp. H	16,2	8,4
Fixer C in % d. Reinkoks	95,53	97,26
Flüchtige Bestandteile in % des Reinkoks	4,47	2,74
Heizwert	8037 WE.	7980 WE.

Bei sehr fetter Kohle und bei sehr ungleichmäßigem Kokskohlenkorn[3]) sind die Innenspalten des Kokskuchens, insbesondere an isolierten

[1]) A. Bauer, l. c.
[2]) Vgl. F. Simmersbach, Bedingungen des Koksbrennens. S. 19.
[3]) Diss. Zürich 1906, S. 19/20.

Stellen, vielfach schön geperlt; auch treten an solchen Stellen häufig die sogenannten Kokshaare auf. Letztere sind — nach Wedding — der bei hoher Temperatur aus kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen abgeschiedene Kohlenstoff ($C_2H_4 = C + CH_4$)[1], — nach Muck — feste Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Kokshaare stellen mollige haarförmige Gebilde dar von hell- bis dunkelgrauer Farbe, die, unter dem Mikroskop betrachtet, fest zusammenhängende Stücke von zylindrischer und konischer Form ergeben.

Zusammensetzung der Kokshaare (nach Grünwald):

C	H	O+N
96,05	0,44	3,51
97,39	0,36	2,25
97,89	0,34	1,77
98,05	0,34	1,61
98,75	0,32	0,93

B. Platz fand ferner folgende Zusammensetzung:

95,73 C
0,38 H
3,88 O+N
0,715 überschüssiger O.

Im Kokereilaboratorium der Breslauer Technischen Hochschule wurde außerdem auch die Anwesenheit von Schwefel festgestellt. Es zeigten die Kokshaare von amerikanischem Bienenkorbofenkoks 0,81% S bei 0,74% S im Koks. (Fr. Sommer.)

An den beiden Stirnseiten des Ofens, wo sich die Türen befinden, bildet sich auf dem festen Koks mehr oder minder ein leicht zerreiblicher, schaumiger Überzug. Solcher Koksschaum entsteht durch die Aufblähung von Kohlenteilchen, deren Verkokungsprozeß zufolge Abkühlung an den Türen nicht zu Ende gelangt ist. Schuld daran sind in erster Linie die dünnen Ofentüren, ferner schlecht passende Türen, die sich schlecht dicht verschmieren lassen. Es ist daher zweckmäßig, nach den beiden Türen, als den kältesten Teilen des Ofens, hin die Füllung

---

[1]) Die Anwesenheit von Wasserstoff und Sauerstoff liegt einfach in der praktischen Unvollkommenheit der Zersetzung begründet. Wie erklärt sich aber die Herkunft des Sauerstoffs, insbesondere des „überschüssigen", bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, da diese doch keinen Sauerstoff enthalten und der abgeschiedene Kohlenstoff bei der im Koksofen herrschenden Hitze sich doch sofort mit Sauerstoff zu Kohlenoxyd vereinigen würde! Richtiger dürfte daher die Anschauung Dr. Mucks sein, wonach die Kokshaare als feuerbeständige feste Kohlenstoffverbindungen und als Verkohlungsrückstand von Destillationsprodukten der Steinkohle anzusehen sind; die Zusammensetzung gleicht auch der des harten Teerpechs (Muck, a. a. O. S. 205). D. V.

abzuböschen. Diese leicht zerreibliche und zerbröckelnde Beigabe des festen Kokskuchens beträgt indes nur wenige Gewichtsprozente. Unter normalen Verhältnissen darf gut gebrannter Koks nur ein Koksklein von 4—6% aufweisen, besonders gilt dies für Gießereikoks.

Mehr oder weniger treten auch schwammige Stücke auf, die stets auf den Kokereien zurückgehalten werden müssen. Besonders häufig zeigen sie sich an der obersten Schicht und an den Türen, weil dort die Gase am schnellsten herausgesaugt werden.

Der Koks kann klein- und großstückig ausfallen, und zwar hängt dies — abgesehen von der Kohlenqualität — auch von der Kohlensatzhöhe und vom Heizgrad ab. Zu große Satzhöhe erzeugt viel kleinstückigen Koks, zu kleine Satzhöhe ebenfalls und nur wenig Ausbringen an Stengelkoks, welch letzteren der Hüttenmann verlangt. Je intensiver ferner die Ofenheizung ist, desto häufiger treten die Spaltungsflächen auf, und desto kleinstückiger wird der Koks. Um großstückigen Koks zu erzielen, darf man daher die Temperatur nicht über eine gewisse zulässige Grenze erhöhen. Starker Zug, kalter Luftzutritt und dementsprechender scharfer Abbrand veranlassen ebenfalls das Reißen und Bröckeln des Koks beim Erkalten. Man pflegt dem Löschraum eine schwache Neigung zu geben, und ihn mit gutem Plattenbelag oder glattem Pflaster zu versehen, damit beim Herausdrücken des Kokskuchens ein zu frühzeitiges Auseinanderfallen desselben vermieden wird.

Ofenkoks besitzt größere Stückform als Gaskoks. Die Größe des letzteren ist bedingt durch den Radius der Gasretorte, denn da die Retorte von allen Seiten befeuert wird, die Verkokung demnach von der Peripherie zur Mitte geht, kann kein Koksstück größer bzw. länger sein als der Radius der Gasretorte. Des weiteren spielt auch noch das ungleichmäßige und meist großstückige Korn der Gaskohle mit — es wird zumeist Förderkohle (Brocken und Grus durcheinander) in die Retorte gebracht —, ferner die geringe Garungszeit und der rasche Gang der Entgasung. Man wartet nicht ab, bis alles Gas (das letzte Gas ist sehr schlechtes Leuchtgas, höchstens Heizgas) entwichen ist, sondern zieht nach gewisser Zeit den noch gashaltigen Kokskuchen aus der Retorte heraus und löscht. Die rasche Erkaltung und die innewohnenden Gase gegensätzlich führen zu Rissen. Jedoch ist Gaskoks je nach der Qualität der Kohle in verschiedenem Grade bröcklig.

In der Gasretorte erfolgt rasche Zersetzung bei höherer Temperatur und im Koksofen langsame Zersetzung bei niederer Temperatur.

Der Einfluß der Temperatur tritt nicht wenig auch im Anfang der Kohlendestillation zutage, weil die Gasretorte einen viel größeren Wärmevorrat zur Verfügung hat als der Koksofen. Setzt man z. B. nach A. Bauer[1]) das spezifische Gewicht der Schamotte zu 2,5 und ihre

[1]) A. Bauer, l. c.

spezifische Wärme zu 0,2, so hat eine Gasretorte von 500 kg Gewicht $500 \times 1200° \times 0{,}2 = 120000$ kg Kalorien an 150 kg Kohle abzugeben, d. h. 800 Kalorien an 1 kg. Die 10 cm starke Koksofenwand hat 25 cm Kohle zu durchwärmen. Ein Quadratmeter Wand enthält $10^2 \times 2{,}5$ $900° \times 0{,}2 = 45\,000$ Kalorien für $^1/_4$ cbm = 200 kg Kohle, d. h. nur 225 Kalorien für 1 kg. Abgesehen davon setzt man die Kokskohle naß ein (10 bis 15% Wasser) und die Gaskohle trocken, und ferner herrscht im Koksofen ein geringeres Temperaturgefälle als in der Retorte.

Die Farbe des Koks ist zuweilen schwarz und glanzlos, bald hellgrau und von lebhaftem Metall- oder Silberglanz, zuweilen endlich in den Farben des Regenbogens spielend, letzteres kommt besonders bei Koks aus Teeröfen vor, weniger häufig und in geringerem Grade auch bei gewöhnlichem Koks, es wird aber nicht gerne gesehen, da es auf hohen Schwefelgehalt hindeutet.

Guter Koks soll silberweiß bis hellgrau aussehen, doch haben gepulverte Koksarten stets ein dunkelgraues bis schwarzes Aussehen. Bei gewaschenem Koks ist die Farbe gleichmäßiger Natur, bei ungewaschenem hingegen mit mehr oder minder schmutzig-farbigen Strichen durchsetzt. Vielfach ist auch an der Oberfläche des Kokskuchens die Asche durch den Abbrand der kohligen Bestandteile weiß bis rot gebrannt. Koks mit Anthrazitzusatz zeigt stets hellglänzende Plättchen, welche aus reinem Kohlenstoff bestehen.

Koks mit rauher, d. h. nicht spiegelnder Oberfläche sieht meist schwarz aus, solcher mit glatter Oberfläche grau. Diese Farbenunterschiede sind durch die Struktur der Oberfläche bedingte rein optische Erscheinungen.

Das Aussehen des Koks hängt wesentlich ab vom Verkokungsverfahren. Der Mangel an Silberglanz an Teerofenkoks rührt nach Dr.-Ing. h. c. F. Lürmann[1]) von einem Überzug aus feinem Kohlenstoff her, welcher, aus den schweren Kohlenwasserstoffen ausgeschieden, die weißen Flächen des Koks überzieht. In Öfen ohne Gewinnung der Nebenprodukte dringt immer Luft ein, welche diese Absetzung des Kohlenstoffes an der Oberfläche des Koks verhindert. Von anderer Seite[2]) wird die glänzende lichtgraue bis silberhelle Oberfläche des Bienenkorbofenkoks darauf zurückgeführt, daß im Bienenkorbofen die größte Hitze im oberen Teil des Ofens ist und daß die aus der Kohlencharge entweichenden Kohlenwasserstoffe und sonstigen Gase durch die ganze Masse des heißen Koks streichen müssen, wobei sich dann die Kohlenwasserstoffe zersetzen und der abgeschiedene Kohlenstoff in fast metallisch aussehenden dünnen Schichten sich auf den Koksstücken absetzt. Zieht man wie bei den Teeröfen die Gase ab, so daß

[1]) Stahl und Eisen 1885, I, S. 299.
[2]) The Iron and Coal Trades Review 1911, 8. Dezember.

zeitlich die Oberflächenberührung zwischen Koks und Gas relativ verkleinert wird, so wird der Koks nicht silberhell, sondern erhält ein grauschwarzes Aussehen — beim Gaskoks von dunklerer Färbung als beim Nebenproduktenkoks, dessen Garungszeit länger als bei ersterem ist. Nur dort, wo sich der Kohlenstoff in sehr dünner Schicht absetzt, ergibt sich das hellglänzende Aussehen; wo er sich in dichter Form als eine Schicht von großer Dichtigkeit absetzt, wird das Aussehen dunkel, und bei Massenabsetzung, z. B. in der Gasretorte, bildet sich Retortenkohle gemäß folgenden Reaktionen[1]):

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_3H & CH_2H & & CHH & & CH & & C & \\ & = | & +2\,H = & // & +4\,H = & /// & +6\,H = & //// & +8\,H \\ CH_3H & CH_2H & & CHH & & CH & & C & \\ \text{2 Moleküle} & \text{1 Molekül} & & \text{1 Molekül} & & \text{1 Molekül} & & & \\ \text{Methan} & \text{Äthan} & & \text{Äthylen} & & \text{Azetylen} & & \text{Retortenkohle} & \end{array}$$

Es sei hierbei auch auf die Ansicht englischer Autoren hingewiesen, daß die Ablagerung des Kohlenstoffs in glänzenden Schichten bzw. der Unterschied in der Form des abgesetzten Kohlenstoffs davon abhängt, ob die Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch Strahlungshitze, also leicht, oder durch Kontakthitze, d. h. schwieriger bewirkt wird, wobei in letzterem Falle der Kohlenstoff sich nicht in großer Menge, sondern in dichter Form abscheidet.

Nach Prof. Bone[2]) ist der von Methan bei der Zersetzung abgeschiedene Kohlenstoff wesentlich verschieden von dem aus Azetylen, Äthylen und Äthan abgeschiedenen Kohlenstoff. Untersuchungen des Verfassers bestätigen diese Verschiedenartigkeit des abgeschiedenen Kohlenstoffs und geben zugleich eine Erklärung für das verschiedenartige Aussehen des Koks ab. Der von Methan stammende Kohlenstoff ist äußerst hart und glänzend. Fig. 1 (Tafel I) zeigt in natürlicher Größe eine Schicht solchen Kohlenstoffs, der bei der Zersetzung von Methan sich auf der Innenseite des Porzellanrohrs absetzte. Die Schicht ist nur etwa $^1/_{10}$ mm dick, aber so hart, daß sie trotzdem, ohne zu zerfallen, sich abblättern läßt. Aus Fig. 2 (Tafel I) ersieht man bei vierfacher Vergrößerung, wie der Methan-Kohlenstoff sich in Form feiner abgerundeter Perlen absetzt und genau dieselbe glänzende und von scharfen Unebenheiten freie Oberfläche zeigt, wie Bienenkorbofenkoks. Ein Vergleich der Fig. 3 (Tafel I) mit der Fig. 2 ($^1/_2$ der natürlichen Größe), die Beehivekoks wiedergibt, führt dies klar vor Augen. Von nicht geringem Interesse erscheint auch Fig. 1 (Tafel II), die in achtfacher Vergrößerung zeigt, wie die perlenartigen

[1]) Muck, Steinkohlenchemie. S. 155.

[2]) Vortrag vor der Versammlung der Institution of Gas.-Eng. Juni 1908: ausführlich wiedergegeben in The Gas World und auszugsweise im Journ. für Gasbeleuchtung 1908, S. 803 ff.

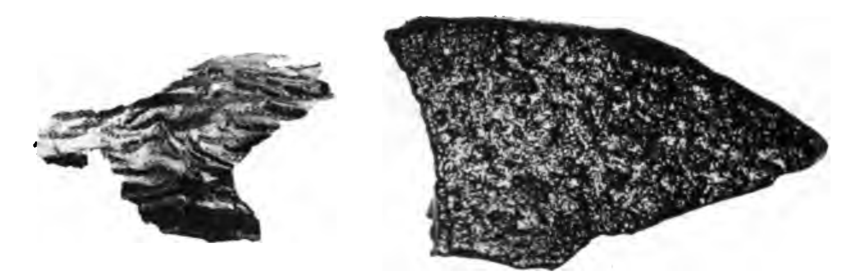


Fig. 1. Fig. 2.



Fig. 3.

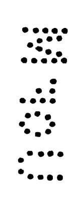




Fig. 1.

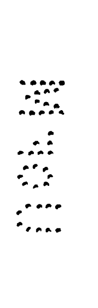


Fig. 2.



Fig. 3.

Verlag von Julius Springer in Berlin.



Gebilde des Methankohlenstoffs zu relativ langen Stengelchen sich ausbilden können, die so hart sind, daß sie selbst bei scharfem Druck des Fingers auf ihre Spitze nicht zerbrechen. Im Gegensatz zu dem von Methan abgesetzten Kohlenstoff sieht der bei der Zersetzung von Azetylen abgeschiedene Kohlenstoff Fig. 2 (Tafel II) (dreifache Vergrößerung) schwarz wie Ruß aus und ist so weich, daß er auch wie dieser abfärbt. Fig. 3 (Tafel II) gibt ein Bienenkorbofenkoksstück in halber natürlicher Größe wieder, das beide genannten Kohlenstoffarten an der Oberfläche aufweist. Die helle, glänzende, perlenartige Oberfläche rührt vom Methankohlenstoff her und die abfärbenden, matten, schwarzen Stellen stammen vom Äthylenkohlenstoff[1]).

Berücksichtigt man, daß die Zersetzung des Methans beim Überleiten über glühenden Koks vorwiegend erst von 900° an beginnt (die des Äthylens dagegen schon bei 600—700°), daß also der harte Methankohlenstoff in der Hauptsache erst nach vollendeter Verkokung der Kokskohle in die Erscheinung tritt, so kann infolgedessen auch der bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe abgeschiedene Kohlenstoff nicht die Ursache der Backfähigkeit der Steinkohle sein.

Koks aus aschenreicher Kohle zeigt Glanzlosigkeit, weil der hohe Aschengehalt einer völligen Schmelzung entgegensteht. Je reiner der Koks, desto heller und glänzender sieht er aus.

Koks aus weniger backfähigen Kohlen hat eine dunklere Farbe als solcher aus Kokskohlen; die Farbe kann sogar so dunkel werden wie die von ungarem Koks — ohne daß aber dann solcher Koks ungar ist. Je rascher der Koks ferner entgast wird, desto grauer sieht er aus.

Koks, dessen dunkles Aussehen stellenweise durch hellgraue gänzende Flecken von 10—20 qmm Größe durchbrochen wird, stammt aus guter Kokskohle, die schlecht mit Magerkohle oder verwitterter Lagerkohle gemischt ist; auch kann seine Entstehung von einer mehr oder weniger großen Erwärmung oder Entzündung der Kohle im Kohlenbehälter herrühren, wodurch ja ebenfalls die Verkokungsfähigkeit der Kohle beeinträchtigt wird.

Bleibt der gargebrannte Kokskuchen in der zu Ende der Garung vorhandenen Ofentemperatur noch eine Zeitlang, so trägt dieses Verweilen dazu bei, dem Koks Metallglanz zu verleihen, bzw. denselben zu erhöhen. Andererseits hängt das Aussehen des Koks von der Beschaffenheit des Löschwassers ab. Ist dasselbe schmutzig, so setzen sich die suspendierten Teile auf den weißen Flächen des Koks ab und geben ihm ein schlechtes, schmutziges Aussehen, besonders wenn man mit dickem Strahl löscht. Je reiner das Löschwasser ist, um so mehr Glanz und hellere Farbe behält der Koks. Auf den westfälischen Zechen wird meist eine Mischung von reinem Mergel- oder

[1]) Vgl. Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1914, S. 109.

Ruhrwasserleitungswasser mit Grubenwasser, welches vorher geklärt ist, oder aber zweckdienlicher nur ersteres allein zum Löschen benutzt. Grubenwasser und Seewasser enthalten häufig Salze, diese setzen sich dann auf dem gelöschten Koks in Form weißer Striche ab.

Soll viel auf das Aussehen des Koks ankommen, so löscht man am besten unter einer Decke in einem vor dem Ofen angelegten, stadelartigen Raume. Durch Löschen im Ofen (beehive-Ofen) selbst behält der Koks zwar seine metallglänzende, glatte Oberfläche, zugleich findet hierbei auch Verlust von Kohlenstoff statt, vielleicht nach den Reaktionen:

$$C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2 \quad \text{oder}$$
$$C + H_2O = CO + H_2 \quad \text{oder}$$
$$3\,C + 4\,H_2O = 4\,H_2 + 2\,CO + CO_2\,.$$

Die Oberfläche des Kokskuchens ist gewöhnlich rauh, jedoch öfters wird — abgesehen von dem im Ofen gelöschten beehive-Koks — die an der Ofenwand gelagerte Masse der Beschickung glatt und verglast und gewinnt graphitartiges Aussehen.

Guter Koks muß einen metallenen Klang haben; dumpfer, schwerer Klang zeugt nicht von besonderer Güte.

Bienenkorbofenkoks hat meist wunderschönen Silberglanz und fühlt sich ganz glatt und fettig an; die Außenseiten zeigen keine scharfen Unebenheiten, vielmehr sind diese stets abgerundet.

Teerofenkoks fühlt sich mehr oder weniger rauh an und hat, wie schon erwähnt, eine dunklere Farbe als Bienenkorbofenkoks.

Aus der Farbe des Koks auf seine Güte zu schließen, ist mithin keinesfalls immer tunlich, wie denn z. B. westfälischer Ofenkoks in chemischer und physikalischer Hinsicht ein ebenso trefflicher Hochofenkoks ist wie der amerikanische Rundofenkoks, obwohl er den hohen Silberglanz, der das Auge bestrickt, nicht besitzt.

Immerhin aber bietet das Aussehen des Koks manchen Anhalt, um auf seine Qualität zu schließen, sowie auf die Qualität der verwendeten Kohlen und auf den Gang der Öfen, insbesondere die richtigen Temperaturverhältnisse. So sprechen nach Thau[1]) folgende Momente

für hohen Aschengehalt:

1. Unreinigkeiten von unverbrennbaren Stoffen im Bruchstück;
2. dunkles sandiges Äußere ohne großen Porenreichtum;
3. auffallend hohes Gewicht;
4. die Porenränder erscheinen im Bruchstück metallisch glänzend;

für hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen:

1. klangloser Fall auf einen harten Gegenstand;
2. schwarzes glanzloses Aussehen;

---

[1]) Glückauf 1907, S. 282.



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



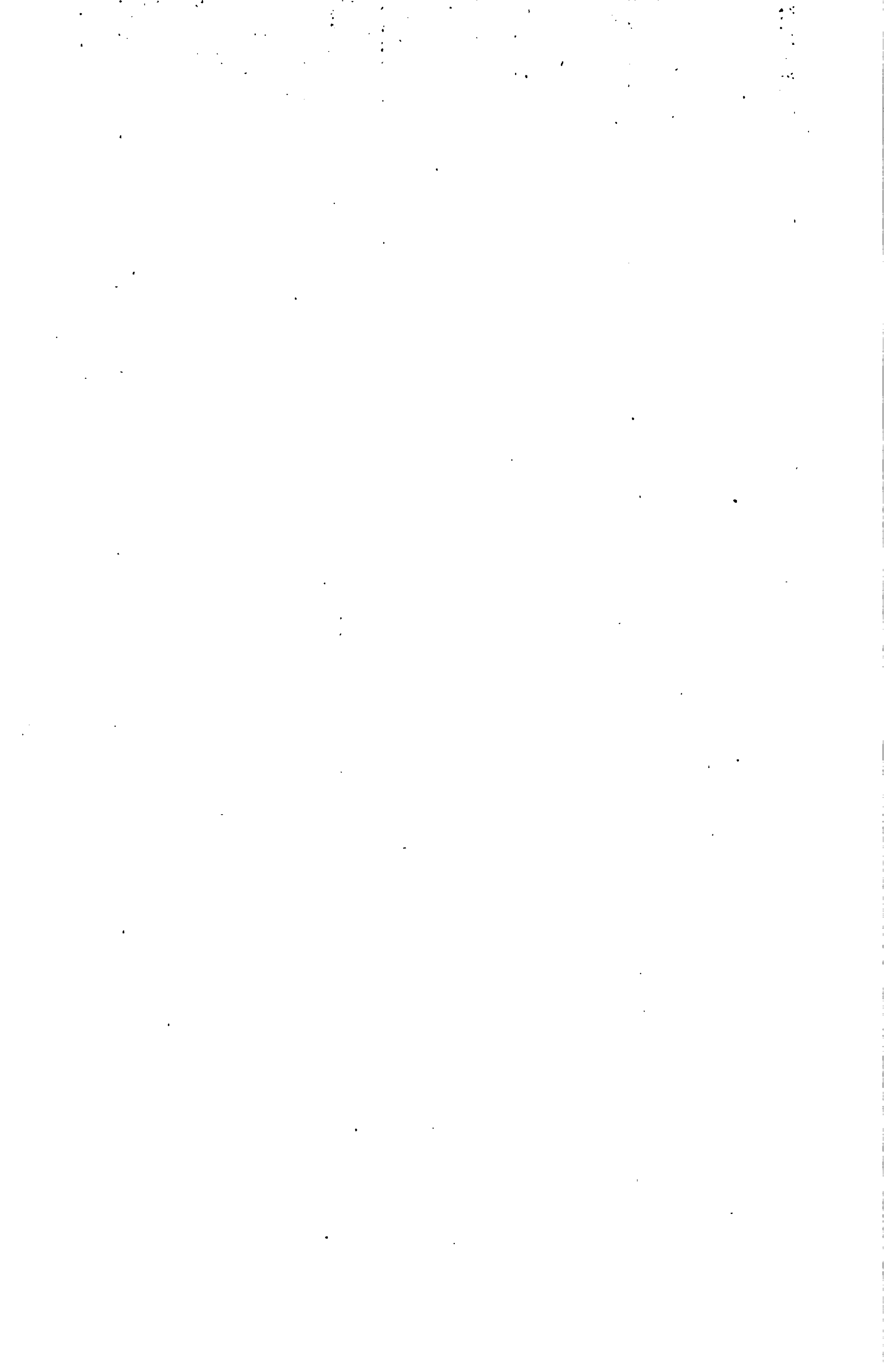
Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Tafel V.

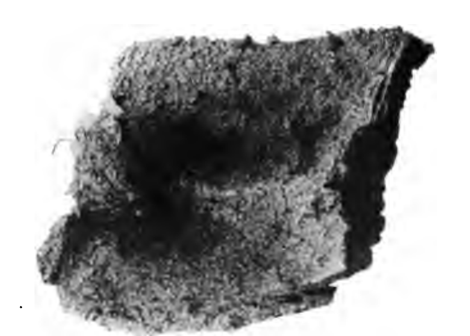


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



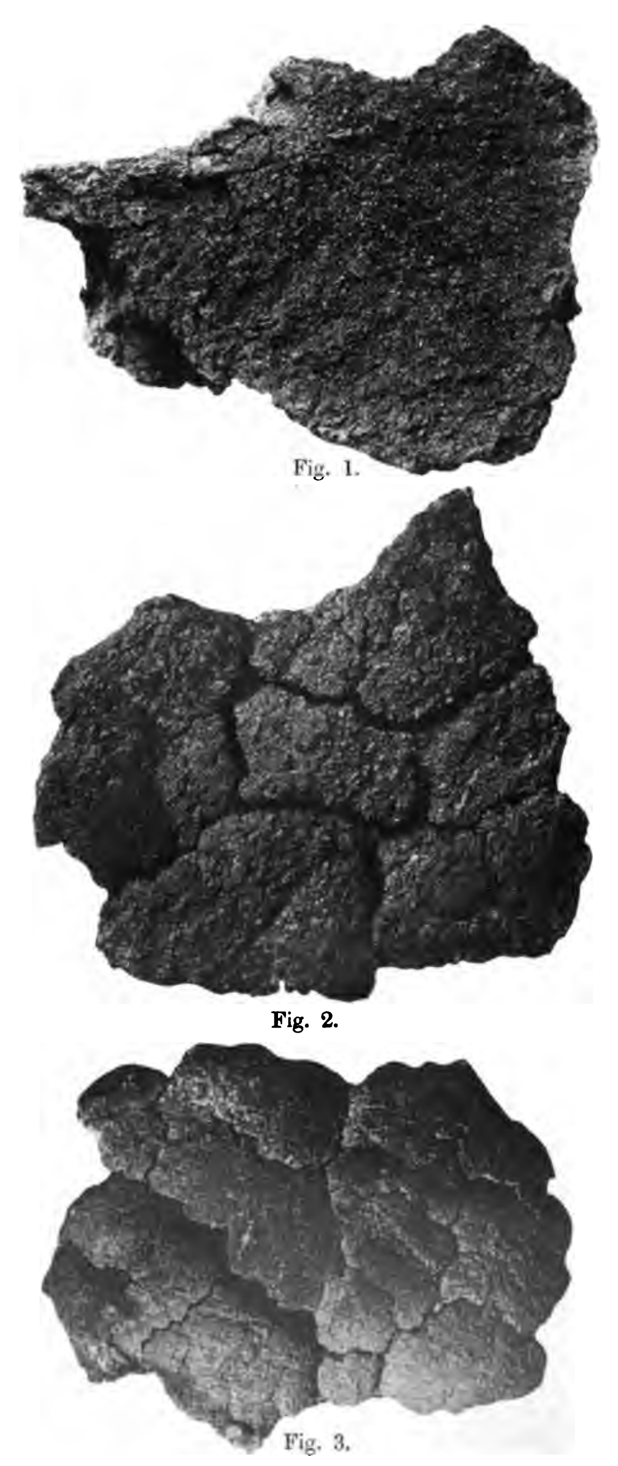


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.



3. kleine blauschwarze Flecken im Bruchstück, herrührend von unverkokter Kohle;
4. dicke Stücke, die keine Stielform haben und leicht zerfallen;
5. tiefschwarzes Innere der Poren und Teerglanz der Ränder.

Hohen Wassergehalt erkennt man daran, daß ein abgeschlagenes Stückchen Koks, unter der Lupe betrachtet, mit Wasser angefüllte Poren zeigt.

Ungarer Koks schlägt beim Fallen aus $1^1/_4 - 1^1/_2$ m Höhe auf eine Eisenplatte nur dumpf auf, ohne in Stücke zu zerspringen. Das gleiche findet man auch vielfach bei Koks, der bei zu niedriger Ofentemperatur hergestellt ist, z. B. bei dem Koks, der an den Ofentüren liegt und der nicht die genügende Hitze erhalten hat.

Sehr guter Koks hält ein Fallen aus 3 m Höhe auf eine harte Fläche aus, ohne zu brechen oder rissig zu werden.

Mittelguter Durchschnittskoks wird rissig beim Fallen aus $1^1/_2$ m Höhe, ohne zu brechen.

Die nachstehenden Abbildungen auf den Tafeln III bis IV dienen zur Veranschaulichung:

Tafel III: Fig. 1. Poröser Hochofenkoks.
Fig. 2. Dichter Hochofenkoks mit salzhaltigem Wasser gelöscht.
Fig. 3. Schaumiger Koks aus Kohle mit hohem Wassergehalt und in heißgehenden Öfen hergestellt.

Tafel IV: Fig. 1. Links, Koks aus magerer Kohle, — rechts, Koks aus gasreicher Kohle.
Fig. 2. Aschenreicher Koks.
Fig. 3. Bienenkorbofenkoks (dicht, porös, mit Silberglanz).

Tafel V: Fig. 1. Kokshaare.
Fig. 2. Koks mit verbrannten Teerteilchen, aus teerreicher Kohle hergestellt.
Fig. 3. Koks aus quellender Kohle mit poröser Spaltungsfläche in der Kokskuchenmitte.

Tafel VI: Fig. 1. „Roher Kern" am Fußende von ungarem Koks.
Fig. 2. Blumenkohlkopf von Koks nach der Ofentür zu.
Fig. 3. Blumenkohlkopf von garem Koks.

VI. Chemische Zusammensetzung des Koks.

Gemeiniglich sieht man Koks nur als mit Mineralstoffen verunreinigten Kohlenstoff an; das ist jedoch unzutreffend, denn außer Kohlenstoff und Asche enthält Koks Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und organischen Schwefel.

Nachstehend folgen Koksanalysen aus verschiedenen in- und ausländischen Koksrevieren:

Deutschland:

Kokssorten aus Oberschlesien.

Bestandteile	I Hochofenkoks trock. Subst. %	I Hochofenkoks aschefr. Subst. %	II Würfelkoks trock. Subst. %	II Würfelkoks aschefr. Subst. %	III Nußkoks trock. Subst. %	III Nußkoks aschefr. Subst. %
Asche	13,00	—	8,82	—	10,16	—
Kohlenstoff	84,87	97,55	83,72	91,82	80,03	89,08
Wasserstoff	0,44	0,50	1,24	1,36	0,96	1,07
Stickstoff	1,67	1,92	1,43	1,57	1,30	1,45
Sauerstoff	0,02	0,03	4,79	5,25	7,55	8,40
Gesamt-Wasserstoff auf 1000 Kohlenstoff	—	—	14,81	—	16,24	—
Gebundener „ auf 1000 Kohlenstoff	—	—	11,70	—	11,78	—
Disponibler „ auf 1000 Kohlenstoff	—	—	3,11	—	4,46	—
Schwefel	1,08	—	0,91	—	0,89	—

Schlesischer Koks[1]).

	C	H	O + N	S	Wasser	Asche
1.	86,44	0,59	4,06	1,07	0,66	7,18
2.	87,80	0,54	1,58	1,47	0,38	8,23
3.	89,55	0,26	1,02	1,12	0,48	7,57
4.	88,09	0,61	1,36	0,83	1,06	8,05
5.	85,80	0,59	2,01	0,90	0,56	10,14

Kokssorten aus dem Ruhrrevier.

	C	H	O	N	S	Feuchtigkeit	Asche
Hochofenkoks.							
1.	83,23	0,65	2,52	1,08	1,02	4,69	10,50
2.[1])	87,95	0,35	1,17 (O + N)		1,15	0,50	8,88
3.[1])	86,21	0,24	0,93 (O + N)		1,49	0,40	10,69
4.[1])	89,09	0,27	0,40 (O + N)		1,43	0,10	8,71
Gießereikoks.							
1. Zeche Mansfeld	88,89	0,56	1,30	0,85	0,86	0,14	7,40
2. „ Constantin der Große	87,63	0,56	1,39 (O + N)		1,03	0,22	9,17
3. „ Friedlicher Nachbar	86,44	0,62	1,52 (O + N)		1,34	0,60	9,48
4. „ Consolidation	90,02	0,29	1,33 (O + N)		0,95	0,12	7,29
Brechkoks.							
1. Zeche Friedlicher Nachbar	86,72	0,32	1,29 (O + N)		1,23	0,44	10,00
2. „ Consolidation	89,15	0,59	1,47 (O + N)		0,93	0,70	7,16
Nußkoks.							
1. Zeche Mansfeld	87,30	0,56	1,36	0,96	0,74	0,88	8,20

[1]) Nach Prof. Hinrichsen und S. Taczek, Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1912, S. 487, sonst nach Streit, l. c.

Kokssorten aus dem Saarrevier.

	C	H	O	N	S	Feuchtigkeit	Asche
Gießereikoks.							
1. Zeche v. der Heidt	89,35	0,29	0,50	0,81	1,30	0,18	7,57
2.[1]	88,93	0,53	1,11		1,10	0,60	7,73
3.[1]	86,21	0,57	2,05		1,08	1,20	8,89
Hochofenkoks.							
2. Zeche Heinitz	80,53	0,54	1,35		0,85	2,49	14,24
Brechkoks.							
3. Zeche v. d. Heidt	87,92	0,36	1,50		1,25	0,68	8,29

Analysen von Gaskoks[1]).

I.

Gaskoks	C	H	O	N	S	Wasser	Asche
Ruhrrevier:							
Zeche Consolidation	85,2	0,7	2,7	1,4	0,9	1,8	7,3
„ Rhein-Elbe	85,3	0,8	3,3	1,5	0,9	1,7	6,5
„ Ewald	80,7	0,9	2,3	1,4	1,2	2,3	11,2
„ Bonifacius	82,0	1,1	2,1	1,5	1,0	1,5	10,8
Saarrevier:							
Zeche Camphausen	82,9	1,0	1,6	1,0	1,4	1,8	10,3
„ Heinitz	88,1	0,8	1,8	1,0	0,8	1,0	6,5
Oberschlesien:							
Zeche Deutschland	88,2	0,8	1,9	1,2	1,0	3,2	3,7
„ Königin Luise	86,4	0,5	0,8	1,2	1,0	3,7	6,4
Niederschlesien:							
Zeche Vereinigte Glückhilfgruben	82,4	0,9	1,4	1,0	1,2	1,5	11,6

II.

Gaskoks	C %	H %	O + N %	S %	H_2O %	Asche %
Gasanstalt: Zürich.	81,37	1,28	2,41	1,00	2,23	11,35
Basel	86,63	0,75	1,60	0,86	0,30	9,86
Luzern	86,66	0,51	1,32	0,89	1,18	9,44
Genf	86,97	0,63	2,07	0,95	0,26	9,12
Lausanne	83,76	0,51	1,71	0,92	0,43	12,67
Ludwigshafen . . .	85,95	0,96	1,75	0,68	0,93	9,73
Mainz	90,90	0,78	1,54	0,45	0,75	5,58
Straßburg	87,86	0,46	1,34	0,68	0,41	9,25
Hamburg	82,10	0,73	1,79	0,71	0,71	13,96

[1]) Kalender für Gas- und Wasserfach (Schilling) 1912, S. 74.

Koks aus Belgien.

Belgische Koksanalysen[1]	Wasser	Asche	C	H	O + N	S	P
Koks von							
Lüttich	3,94	12,00	81,05	0,38	1,38	1,22	0,03
Fontanie l'évèque	5,30	15,54	76,00	0,84	1,26	1,02	0,04
La Louvière	6,10	15,27	75,54	0,40	1,72	0,94	0,03
Ghlin-Lez-Mons	4,87	14,68	78,25	0,32	1,02	0,84	0,02
Horloz	2,75	11,25	83,47	0,32	1,24	0,95	0,02
Charleroi	4,40	14,32	78,30	0,42	1,59	0,93	0,04

Fanzösische Koksanalysen		C	H	O	N	S	Feuchtigkeit	Asche
Koks von								
Mines de Dourges	Hochofenkoks	88,85	0,50	0,32	0,83	0,93	0,14	8,73
Mines de Dourges	Hochofenkoks	88,99	0,44	0,42	0,88	0,94	0,33	7,00
Coke métallurgique Méons	Hochofenkoks	86,20	0,48	1,06	0,91	0,84	0,22	10,29
Bruay	Hochofenkoks	83,79	0,73	0,40	1,17	0,60	2,03	12,14
Ronchamp	Hochofenkoks	78,53	0,50	0,15	0,78	1,27	0,16	18,61
Grand' Combe	Hochofenkoks	83,51	0,84	0,40	1,76	1,17	0,36	13,04
St. Etienne	Gießereikoks	90,28	0,77	0,29	1,21	0,60	0,37	6,48
Lens	Gießereikoks	91,01	0,71	0,40	1,30	0,49	0,34	7,19
Coke 1er Méons	Gießereikoks	88,93	0,59	1,02	0,91	0,72	0,28	7,55
Coke special Méons	Gießereikoks	90,89	0,46	1,31	0,95	0,61	0,19	5,49

Koksanalysen verschiedener Herkunft.

	Mexiko	Neusüdwales			Indien				Neu-Schottland
	Sabinas				Giridhi	Sanctoria	Kenwadih	Kustore	Dominion C. C.
Kohlenstoff	83,80	88,09	90,88	84,21	86,97	81,57	82,65	82,15	89,74
Flücht. Bestandteile	1,35	0,33	0,46	0,53	—	—	—	—	2,26
Asche	14,85	10,46	7,93	14,05	12,00	17,25	16,10	16,70	8,00
Feuchtigkeit	1,35	0,53	0,31	0,70	0,40	0,70	0,40	0,33	8,00
Schwefel	1,08	0,59	0,42	0,51	0,63	0,48	0,85	0,82	1,46
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zum Vergleich mögen nachstehend noch die Analysen anderer verkokter Brennstoffe folgen:

	Holzkohle[2]		Torfkoks[3]		Braunkohlenkoks[4] (Kaumacit)	Petroleumkoks[6]	Graphitmasse aus dem Koksofen[7]
	lufttrocken	vollkommen trocken	wasserfrei	wasserhaltig			
C	75,5	83,0	87,8	86,0	81,98	87,4	94,53
H	2,5	2,7	2,0	1,9	0,57	3,4	0,46
N	—	—	1,3	1,3	—[5]	3,3	0,19
O	12,00	13,2	5,5	5,2	—[5]		3,21
S	—	—	0,3	0,3	1,00	1,4	1,25
H_2O	9,00	—	—	4,3	3,20	1,4	—
Asche	1,00	1,1	3,2	3,0	13,25[4]	3,1	0,36

[1]) Grünwald, l. c. [2]) Jüptner, l. c. [3]) Stahl und Eisen 1907, II, S. 1379. [4]) Zeitschr. f. Dampfkessel- und Maschinenbetrieb 1907, Nr. 1. [5]) Zu der Asche gerechnet. [6]) Dinglers polyt. Journ. 1907, Nr. 2. [7]) Schreiber, Stahl und Eisen 1913, S. 409.

Britische Hochofenkoksanalysen[1]).

Koksmarke:	Durhamrevier			Yorkshire	Lancashire	Derbyshire	Cumberland		Schottland
	South Brancepeth	Browney	Tursdale	Dalton Main	Lower Mountain	Mickley	Buckhill	Brayton Domain	Lanarkshire
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kohlenstoff	89,66	87,31	85,54	89,03	91,95	91,94	87,97	89,08	93,00
Flüchtige Bestandteile	0,71	0,61	0,82	0,37	—	0,10	0,91	0,90	3,75
Asche	7,08	8,05	9,96	8,52	7,15	5,42	9,40	7,84	0,40
Feuchtigkeit	1,64	3,00	2,64	0,90	0,31	0,87	0,93	0,65	0,90
Schwefel	0,91	1,03	0,82	1,18	0,59	1,66	0,79	1,53	1,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Britische Gießereikoksanalysen.

Herkunft:	Lancashire			Derbyshire	Durham	Yorkshire		Gloucestershire	Monmouth
	Habergham	Milnrow	Jubilee	Birley Silkstone	Malton	Torncliffe	Old Silkstone	Kongswood	Newport Abercarn (Black Vein)
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Kohlenstoff	93,70	94,28	94,21	93,21	90,86	91,37	92,45	90,55	91,41
Flüchtige Bestandteile	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—
Asche	5,10	5,05	5,08	5,74	8,20	7,56	6,60	8,80	7,76
Wasser	0,20	0,22	0,16	0,33	—	0,25	0,24	—	0,20
Schwefel	—	0,45	0,55	0,72	0,94	0,82	0,71	0,65	0,63
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[1]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen, 1909, S. 1557.

Amerikanischer Koks[1]).

Herkunft	Chemische Zusammensetzung der Kohle					Chemische Zusammensetzung des Koks						Physikalische Beschaffenheit des Kokses						
												Spez. Gewicht		Porosität		Koksausbeute		
	Feuchtigkeit	Flüchtige Bestandteile	Kohlenstoff	Asche	Schwefel	Feuchtigkeit	Flüchtige Bestandteile	Kohlenstoff	Asche	Schwefel	Phosphor	Wikliches	Scheinbares	Koks-substanz	Porenraum	Grobkoks	Feinkoks	Summa
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%			%	%	%	%	%
1. Alabama .	7,28	30,46	58,38	3,88	1,00	0,35	0,42	92,99	6,24	0,87	0,008	1,95	0,87	45	55	56,74	1,99	58,73
2. „ .	3,28	25,30	64,50	6,92	0,59	0,46	0,35	89,37	9,82	0,59	0,051	1,97	0,93	47	53	69,01	2,61	71,62
3. „ .	6,73	24,84	63,57	4,86	0,59	0,63	0,27	92,36	6,74	0,60	0,038	1,95	0,91	47	53	65,66	1,86	67,52
4. Kolorado .	4,72	22,24	66,85	6,19	0,50	0,37	0,28	91,33	8,02	0,58	0,043	2,06	0,79	38	62	68,03	1,62	69,65
5. „ .	6,08	23,06	62,12	8,74	0,43	0,57	1,96	82,82	11,65	0,48	0,040	2,08	0,87	42	58	67,51	2,38	69,89
6. Illinois . .	8,24	31,64	52,81	7,31	1,55	1,19	0,93	85,97	11,91	1,44	0,007	1,87	0,82	44	56	54,00	3,00	57,00
„ . .	9,23	35,64	48,30	6,83	1,00	0,51	1,80	87,17	10,52	0,78	0,017	1,79	0,82	46	54	58,33	3,99	62,32
7. Kentucky .	5,64	32,41	52,77	9,18	1,11	1,32	1,53	84,68	12,47	0,96	0,044	1,88	0,94	50	50	60,99	2,96	63,95
8. Pennsylvania	4,73	34,29	56,27	4,71	0,94	0,23	1,19	91,63	6,95	0,81	0,005	1,84	0,83	45	55	66,14	1,86	68,00
9. „	6,58	33,00	52,96	7,46	1,46	0,24	0,66	88,61	10,49	1,21	0,016	1,92	1,05	55	45	69,05	2,46	71,51
10. „	4,50	31,35	57,66	6,49	1,40	0,52	1,28	89,13	9,07	1,11	0,009	1,95	0,92	47	53	66,72	2,12	68,84
11. „	5,37	28,33	58,07	8,23	0,89	0,71	0,12	88,24	10,93	0,82	0,016	1,94	0,96	50	50	67,37	2,65	70,02
12. „	4,05	29,26	58,29	8,40	0,93	0,82	0,21	88,22	10,75	0,81	0,010	1,93	0,95	49	51	67,93	2,56	70,49
13. „	3,58	28,86	60,13	7,43	0,91	0,29	0,69	88,54	10,48	0,76	0,010	1,98	0,96	49	51	67,24	2,95	70,19
14. Virginia . .	5,70	32,52	56,15	5,63	0,98	1,52	0,99	89,20	8,29	0,88	0,004	1,80	0,93	52	48	64,85	2,96	67,81
15. „ . .	4,44	33,44	56,27	5,85	1,13	1,23	1,67	89,24	7,86	0,94	1,004	1,79	0,91	51	49	68,11	2,58	70,69
16. „ . .	4,40	35,09	55,24	5,27	1,05	0,20	0,80	91,52	7,48	1,02	0,005	1,87	0,84	45	55	67,90	2,24	70,14
17. „ . .	2,87	31,58	61,43	4,12	0,56	0,29	1,21	92,60	5,90	0,61	0,001	1,93	1,25	65	35	68,00	2,00	70,00
18. „ . .	2,49	31,90	61,16	4,45	0,57	0,16	1,26	91,85	6,73	0,55	0,006	1,87	1,12	60	40	65,89	2,80	68,69
19. Westvirginia	3,23	31,12	61,98	3,67	0,86	0,75	1,05	93,36	4,84	0,77	0,005	1,84	1,02	55	45	66,29	3,44	69,73
20. „	4,81	29,28	62,84	3,07	0,89	0,43	1,37	94,20	4,00	0,84	0,006	1,85	0,88	48	52	67,44	1,79	69,23
21. „	1,04	29,28	66,80	2,88	1,04	0,38	0,96	95,19	3,47	0,94	0,005	1,92	0,85	44	56	65,04	3,31	68,35
22. „	3,42	32,82	57,02	6,74	0,70	0,63	0,97	89,54	8,86	0,54	0,006	1,93	0,98	51	49	70,37	2,58	72,95
23. „	4,18	32,08	57,69	6,05	0,61	0,69	1,19	89,47	8,65	0,53	0,004	1,87	0,90	48	52	70,18	2,83	73,01
24. „	3,55	36,32	55,18	4,95	1,23	0,24	0,81	91,23	7,72	0,98	0,003	1,86	0,89	48	52	67,55	2,02	69,57

[1]) Zusammengestellt nach Bulletin No. 336, U. S. Geol. Survey 1908 und Bulletin No. 5, Bur. of Mines, Wash. 1910.

Kohlenstoff.

Der Kohlenstoff des Koks besteht hauptsächlich:

1. aus dem direkt von der Steinkohle verbleibenden Kohlenstoff, ferner
2. aus dem Kohlenstoff, der sich aus Kohlenwasserstoffen durch die hohe Temperatur abgeschieden hat, und endlich
3. aus nicht vollständig verkokten Destillationsprodukten.

Berücksichtigt man diese Quellen des im Koks enthaltenen Kohlenstoffs, so läßt sich die verschiedenartige Zusammensetzung des Koks leicht erklären.

Der Kohlenstoff stellt sich im aschen- und wasserfreien Koks ziemlich konstant. Er beträgt sowohl bei Hochofen-, wie bei Gießerei-, Brech- und Nußkoks im Mittel etwa 95,5%, wie die folgende Tabelle näher ergibt.

Mit abnehmendem Gehalt an Kohlenstoff nimmt der Gehalt der brennbaren Substanz an Gesamtwasserstoff sowie an disponiblem Wasserstoff zu und demgemäß auch die Verbrennungswärme (=Heizwert + latente Verdampfungswärme). Nach H. Streit[1]) stellt sich die Verbrennungswärme der aschen- und wasserfreien Koks wie folgt:

	C %	H %	Disponibler H, auf je 1000 Teile C berechnet	Verbrennungswärme pro Gramm in W. E.
Hüttenkoks	96,47	0,64	6,0	7950
Gaskoks	96,16	0,95	7,2	8000
Tiegelkoks nach der amerikanischen Probe	93,50	1,76	13,6	8100
Tiegelkoks nach der Bochumer Probe . . .	93,02	2,27	15,3	8140

Je garer also der Koks, desto geringer seine Verbrennungswärme.

Da bei der Verkokung vorwiegend H und O austreten, aber verhältnismäßig nur wenig C, so bleibt der Koks natürlich reicher an jenem und ärmer an ersteren als die zu seiner Herstellung verwandte Kohle. Diese Kohlenstoffanreicherung macht etwa 10% aus im Vergleich zu guter asche- und wasserfreier Kokskohle — ein Umstand, der hinsichtlich des Heizwertes sehr zu berücksichtigen ist. Der Heizwert des Koks beträgt bei aschen- und wasserfreier Substanz gemäß Zusammenstellung I im Mittel ca. 7950 WE. trotz der verschiedenartigen Herkunft des Koks.

Von welch großem Einfluß der Kohlenstoffgehalt des Koks auf den Wärmeentwicklungswert im Hochofen ist, geht aus nachstehender

[1]) H. Streit, l. c.

Analysen aschen- und wasserfreier Koks (nach Streit).

Hochofenkoks	C	H	O	N	S	Auf 1000 Teile C kommen an O Ges. H	Geb. H	Disp. H	Fixer C i. % d. Reinkoks	Fl. Best. in % des Reinkoks	Heizwert WE
1. Coke métallurg. Mines des Dourges (Hochofenkoks)	97,17	0,55	0,91	0,35	1,02	5,7	1,6	4,1	98,78	1,22	7942
2. Coke lavé Mines des Dourges (Hochofenkoks)	97,11	0,52	0,95	0,41	1,01	5,4	1,8	3,6	99,09	0,91	7951
3. Coke métallurgique Méons (Hochofenkoks)	96,33	0,54	1,01	1,18	0,94	5,6	2,9	2,7	98,77	1,23	7894
4. Coke 1[er] Méons (Gießereikoks)	96,49	0,64	0,99	1,10	0,78	6,6	2,7	3,9	98,04	1,96	7988
5. Coke special Méons (Gießereikoks)	96,47	0,49	1,00	1,39	0,65	5,1	3,1	2,0	98,52	1,48	7880
Gießereikoks.											
1. Ruhrbezirk, Zeche Mansfeld	96,15	0,61	0,92	1,40	0,92	6,4	3,3	3,1	99,03	0,87	7861
2. Ruhrbezirk, „ Constantin der Große	96,71	0,62	1,53 (O + N)		1,14	6,4	2,0	4,4	98,63	1,37	7952
3. Ruhrbezirk, „ Friedlicher Nachbar	96,13	0,68	1,70 (O + N)		1,49	7,1	2,2	4,9	98,53	1,47	7951
4. Ruhrbezirk, „ Consolidation	97,22	0,31	1,44 (O + N)		1,03	3,2	1,9	1,3	99,09	0,91	7912
5. Saarbezirk, „ v. der Heidt	96,85	0,30	0,88	0,56	1,41	3,1	1,9	1,2	99,33	0,67	7847
6. Saarbezirk, „ Heinitz	96,71	0,65	1,62 (O + N)		1,02	6,7	2,1	4,6	97,43	2,57	7987
Brechkoks.											
1. Zeche Friedlicher Nachbar	96,83	0,36	1,44 (O + N)		1,37	3,7	1,9	1,8	99,57	0,43	7898
2. „ Consolidation	96,75	0,64	1,60 (O + N)		1,01	6,6	2,1	4,5	98,47	1,52	7977
3. „ v. der Heidt (Saarrevier)	96,59	0,40	1,64 (O + N)		1,37	4,1	2,1	2,0	97,94	2,06	7918
4. Nußkoks „ Mansfeld	96,02	0,63	1,06	1,47	0,82	6,6	3,3	3,3	98,19	1,81	7900

Feststellung des bekannten englischen Eisenhüttenmanns Sir L. Bell[1]) hervor.

Koks	I	II	III
C	89,85	87,60	86,36
H	2,00	0,25	0,51
O + N		1,20	1,77
S	1,06	1,05	1,07
Asche	6,60	8,52	7,94
Wasser	0,49	1,38	2,35
	100,00	100,00	100,00

Rechnerischer Wert des Kohlenstoffgehaltes:

I	II	III
100,00	97,50	96,11

Praktischer Wert im Hochofenbetrieb:

I	II	III
100,00	98,88	90,00

(d. h. es mußten von Koks II 101,11% und von Koks III 111,11% verwandt werden, um dieselbe Hochofenproduktion zu erzielen.)

Bei der Holzkohle variiert der Kohlenstoffgehalt wesentlich zwischen Ofen- und Meilerkohle, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt[2]):

	Ofenkohle				Meilerholzkohle			
	C	H	O + N	Asche	C	H	O + N	Asche
Birkenkohle	70,04	3,49	19,83	0,90	87,84	2,94	8,00	1,22
Fichtenkohle	75,38	4,13	17,17	1,24	88,12	2,53	8,14	1,21
Tannenkohle	73,41	3,45	20,63	1,26	89,71	2,31	6,52	1,40

Der höhere C-Gehalt der Meilerholzkohle rührt von der höheren Verkokungstemperatur her (700° gegen 350° C).

Fichtenofenkohle hat z. B. bei

250° C ca. 68,41% C
350° C ca. 75,40% C
450° C ca. 82,70% C.

Von 70% C an fängt die Holzkohle an schwarz zu werden; zur Erreichung dieser C-Menge sind 284° C nötig.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt des Koks findet seine Ursache in dem Umstande, daß der Koks im Koksofen nicht vollständig entgast, sondern nicht unbedeutende Mengen von Gasen zurückhält, namentlich

[1]) Stahl und Eisen 1885, I, S. 208.
[2]) E. Juon, Stahl und Eisen 1904, II, S. 1232.

Wasserstoff. Je länger die Verkokung dauert, und bei je höherer Temperatur sie vor ich geht, um so freier von Wasserstoff und Sauerstoff wird der Koks, wenn man auch stets mit diesen Gasen noch rechnen muß. So gelang es John Parry[1]), selbst nach dem Glühen im Sefström-schen Ofen, dem Koks noch mit der Luftpumpe Gas zu entziehen. 20 g Koks gaben, unter diesen Verhältnissen erhitzt, nach:

Zusammensetzung	CO_2	O	H	CO	CH_4	N
1. 2½ Std. 301,5 ccm Gas	22,80	0,00	50,00	13,49	13,80	0,00
2. 7 Std. 586,0 „ „	3,10	—	93,45	3,30	—	—
3. 1½ „ 65,60 „ „	5,72	—	89,13	5,15	—	—
4. 1½ „ 80,00 „ „	4,81	—	90,09	5,11	—	—
5. 1 „ 62,50 „ „	9,65	—	89,05	0,70	—	—
6. 1 „ 21,60 „ „	9,38	—	81,20	8,20	—	1,215

Bei drei in physikalischer Hinsicht verschiedenen Koksproben fand Parry folgende Ergebnisse:

1. Harter, gut gebrannter Koks; 20 g zwei Stunden unter Sprengels Luftpumpe behandelt, gaben 79,2 ccm Gas von folgender prozentischer Zusammensetzung:

Kohlendioxyd	85,720
Kohlenoxyd	8,590
Wasserstoff	5,680
Stickstoff	0,000

2. Harter Koks, aus einem Gemenge von verschiedenen Steinkohlensorten erhalten, gab bei zweistündigem Erhitzen unter der Luftpumpe 42,4 ccm Gas, welches in Prozenten enthielt:

Kohlendioxyd	57,413
Kohlenoxyd	28,562
Wasserstoff + Stickstoff	14,025

(beide zugegen, ersterer durch Explosion nachgewiesen, jedoch von letzterem nicht getrennt).

Analyse dieser Koksprobe:

Asche	12,100
Schwefel	1,400
Verlust bei Rotglühhitze	1,500
Verlust unter der Sprengelschen Luftpumpe	0,586
Kohlenstoff (durch Differenz bestimmt)	84,414

3. Gewöhnlicher Koks, welcher einige Zeit an freier Luft gelegen; schlecht verkokte Probe; 20 g, zwei Stunden unter der Sprengelschen Luftpumpe, ergaben 91,7 ccm Gas, welches enthielt:

[1]) Chem. News **35**, 98; Dingl. polyt. Journ. **204**, 470; Muck, Steinkohlenchemie. S. 153.

Kohlendioxyd	39,020
Kohlenoxyd	7,673
Wasserstoff	53,317
Grubengas (CH_4)	Spuren
Stickstoff	0,000

Analyse dieser Probe:

Asche	14,000
Schwefel	1,370
Verlust bei Rotglühhitze	4,820
Verlust unter der Sprengelschen Luftpumpe	1,000
Kohlenstoff (durch Differenz bestimmt)	78,810

Bei weichem Koks zeigte sich beständig die größte Menge von Wasserstoff, dagegen kein Stickstoff oder nur eine geringe Menge desselben.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, ist der Gehalt an Wasserstoff in aschen- und wasserfreiem Hüttenkoks ziemlich konstant; nämlich nicht über 0,65%. Daraus ergibt sich auch eine relative Gleichmäßigkeit für den disponiblen Wasserstoff, so zwar, daß man für Hüttenkoks kaum fehl geht, wenn man einen solchen mit mehr als 6 Teilen disponiblen H auf 1000 Teile C als ungar oder halbgar betrachtet.

Analyse von halbgarem Koks, aschen- und wasserfrei (nach Streit).

	C	H	N	O	S	Auf 1000 Teile C kommen an O Ges. H	gebundener H	Dispon. H	Fixer C in % des Reinkoks	Flüchtige Bestandteile in % des Reinkoks
Halbgarer Knabbelkoks	93,83	1,93	1,30	2,15	0,79	20,6	4,4	15,2	95,53	4,47
Halbgarer Brechkoks	95,69	1,05	2,02		1,24	11,0	2,6	8,4	97,26	2,74

Parry hält den vom Koks zurückgehaltenen Wasserstoff für okkludiert, geradeso, wie die von weißem Roheisen eingeschlossenen Gase. Muck führt jedoch Wasserstoff und Sauerstoff auf das Vorhandensein feuerbeständiger fester Kohlenstoffverbindungen zurück und stützt sich hierbei auf die Zusammensetzung der Kokshaare. Dieselben bestehen nach B. Platz aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff (auch überschüssigem); nach Untersuchungen im Kokereilaboratorium der Breslauer Technischen Hochschule können sie ebenfalls auch Schwefel enthalten (vgl. Kapitel V, Seite 111).

Da die Kokshaare keine Asche enthalten, sind sie unzweifelhaft etwas anderes als die übrige Koksmasse, nämlich der Verkohlungs-

rückstand von teerartigen Destillationsprodukten. Die Zusammensetzung gleicht auch der des harten Teerpechs (Muck).

Dr. Thörner[1]) beschäftigte sich ebenfalls mit den im Koks zurückgehaltenen Gasen. Thörner trocknete linsenkorngroße Koks- und Holzkohlenproben bei 140—150° C, so daß das hygroskopische Wasser verflüchtigt wurde. Von diesen Proben wurden gleiche Mengen — ca. 1,00 g Koks und 0,50 g Holzkohle — in einem eigens konstruierten Apparat genau 30 Minuten lang in einem reinen, getrockneten Wasserstoffstrom auf Weißglut erhitzt, wobei natürlich jede oxydierende Wirkung ausgeschlossen war. Bei diesen Versuchen beobachtete Thörner mehr oder minder große Verluste — bei Koks im Mittel 1,34% —, die nur durch Entweichen in Poren abgeschlossener Gase entstanden sein konnten, wie denn auch Thörner erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen im Koks, und bei Holzkohle auch noch Kohlendioxyd und Kohlenoxyd ermittelte.

J. L. Bell[2]) stellte bei einer Temperatur von ca. 510° C ebenfalls Gewichtsabnahme fest, die nur auf den Verlust an flüchtigen Substanzen zurückzuführen sind. Bell erhielt folgende Zahlen:

1. Koks aus Bienenkorböfen	1,41%	Verlust
2. „ „ „	1,41%	„
3. „ „ „	1,41%	„
4. „ „ Simon-Carvès-Öfen	2,40%	„

Es ist hiernach ersichtlich — zumal beim Verkokungsprozeß eine mindestens ebenso hohe Temperatur herrscht, wie bei den Thörnerschen und Bellschen Versuchen —, daß Mucks Verwerfung der Parryschen Ansicht, daß Wasserstoff und Sauerstoff okkludiert seien, durchgreifende Gültigkeit nicht beanspruchen kann. Vielmehr folgt, daß Wasserstoff und Sauerstoff im Koks in zweierlei Form zurückgehalten werden:

1. in Form feuerbeständiger fester Kohlenstoffverbindungen;
2. in Form von Kohlenwasserstoffen, welche in den Poren eingeschlossen sind.

Die in den Poren zurückbleibenden Gase können sich nach Thörner wegen ihrer geringen Spannung keinen Ausweg aus dem zusammengebackenen Kokskuchen im Innern des Ofens verschaffen, was natürlich bei dem auf Linsenkorngröße zerkleinerten Versuchsmaterial nicht auf Schwierigkeiten stößt. Der weiteren Ansicht Thörners, daß die „Poren in der in Reaktion begriffenen, wachsweichen Koksmasse noch wesentlich größer seien und sich erst später beim Erkalten zusammenzögen“, kann nicht beigetreten werden.

[1]) Thörner, Stahl und Eisen 1886, Nr. 2, S. 71ff.
[2]) J. L. Bell, Stahl und Eisen 1885, S. 300.

Nachstehende Tabelle gibt die bei den Thörnerschen Versuchen ermittelten Verluste an:

1.	Retortenkoks	0,25%	Verlust
2.	Dannenbaum ab Bochum	0,75%	„
3.	Gewöhnlicher Coppée-Koks Köln-Müsener Verein	1,13%	„
4.	Gepreßter Koks, Köln-Müsener Verein	1,15%	„
5.	Gepreßter Koks, Köln-Müsener Verein	1,40%	„
6.	Koks von Karlsglück und Planetenfeld, Dortmunderfeld	1,55%	„
7.	Koks von Massener Tiefbau, Zeche Massen	1,70%	„
8.	Koks von Westhausen ab Bodelschwingh	1,70%	„
9.	Buchenkohle	11,80%	„
10.	Eichenkohle	13,20%	„
11.	Birkenkohle	13,20%	„
12.	Fichtenkohle	17,90%	„
13.	Meilerkoks	29,70%	„

Diese Gewichtsabnahme erscheint beim Gasretortenkoks am geringsten und beim Meilerkoks am größten. Je vollständigere Entgasung stattfindet, desto geringer wird der Verlust. Es leuchtet daher ein, daß bei Teerkoks, wo die Entweichung der Gase künstlich durch Exhaustoren unterstützt wird, die eingeschlossenen Gase in bedeutend geringerem Maße vorhanden sind als bei Koks aus Öfen ohne Nebenproduktengewinnung.

Was den Wasserstoffgehalt des Koks anbetrifft, so entwickelt nur der freie Wasserstoff Wärme, wohingegen der gebundene Wasserstoff sich geradeso verhalten wird, als ob er bereits mit der ihm entsprechenden Menge Sauerstoff zu Wasser gebunden wäre. Dieses Wasser nennt man „chemisches" Wasser, zum Unterschied von dem hygroskopischen. Der gebundene Wasserstoff liefert hiernach nicht nur keine Wärme, sondern verbraucht sogar einen Teil der von dem Kohlenstoff entwickelten Wärme.

Nicht minder bleibt der Sauerstoffgehalt des Koks in Betracht zu ziehen, weil der Heizwert eines viel Sauerstoff enthaltenden Koks sich verringert. Infolgedessen erzielt selbst ein aschenreiner Koks einen geringeren Heizeffekt, sobald er einen entsprechend höheren Gehalt an Sauerstoff und Wasser aufweist, da hierdurch nicht nur der Prozentgehalt an Kohlenstoff herabgemindert, sondern auch noch Wärme verzehrt wird.

Bei westfälischem Koks schwankt der Gehalt des im Koks zurückgehaltenen Wasserstoffs von 0,2 bis fast 2% — englische Koks zeigen weniger — und der Sauerstoff ist in Form von Spuren bis zu einem Gehalt von ca. 8% nachgewiesen.

Hygroskopisches Wasser.

Koks ist sehr wenig hygroskopisch, bedeutend weniger als Holzkohle; schon einige Prozent Wasser, wie sie durch das Löschen oder durch Regen hineingelangen, machen den Koks sehr fühlbar naß. Dieses Wasser sitzt in den Poren des Koks und verdunstet beim Zerschlagen desselben in kleine Stücke äußerst rasch bis auf geringe Bruchteile eines Prozents.

Der geringe dauernd festgehaltene hygroskopische Wassergehalt des Koks (1%) bezieht sich nicht auf frisch gelöschten Koks, der selbst nach einem Tag noch infolge seiner Porösität erhebliche Mengen Wasser enthalten kann, ohne feucht auszusehen.

Völlig trockener Koks absorbiert aus mit Feuchtigkeit gesättigter Luft nur wenige Zehntel Prozent, wie die nachstehenden Untersuchungen mit normalen Koksstücken zeigen:

Wasseraufnahme von kaltem Koks in feuchter Luft[1]).

Zeit des Verbleibens der Koksstücke in feuchter Luft	I %	II %	Chlorkalzium nahm in derselben Zeit Wasser auf in Gewichtsproz. %
6 Std.	0,02	0,06	15,2
12 „	0,03	0,08	18,8
24 „	0,03	0,08	38,8
2 Tage	0,07	0,20	49,8
3 „	0,07	0,20	59,1
4 „	0,08	0,21	66,6
5 „	0,09	0,24	74,2

Die höchste Wasseraufnahme aus feuchter Luft ist hiernach also erst am fünften Tage erreicht.

Vergleichsweise stellt sich die Wasseraufnahme von Holzkohlen nach 24stündigem Lagern in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft nach Nau[2]) wie folgt:

Weißbuchenkohle	= 0,80	Gewichtsprozent dr Kohle
Eschenkohle	= 4,06	„ „ „
Eichenkohle	= 4,28	„ „ „
Birkenkohle	= 4,40	„ „ „
Lärchenkohle	= 4,50	„ „ „
Ahornkohle	= 4,80	„ „ „
Fichtenkohle	= 5,14	„ „ „
Rotbuche	= 5,30	„ „ „
Rostkastanien	= 6,06	„ „ „
Ulmenkohle	= 6,60	„ „ „
Kiefernkohle	= 8,20	„ „ „
Weidenkohle	= 8,20	„ „ „
Tannenkohle	= 8,90	„ „ „
Schwarzpappelkohle	= 16,30	„ „ „

[1]) Stahl und Eisen 1912, I, S. 995. [2]) Jüptner, Heizstoffe.

Die Wasseraufnahmefähigkeit der Holzkohle hängt von der Verkohlungstemperatur ab, wie die nachstehenden Untersuchungen Violettes[1]) zeigen, der Kohlen so lange in einem mit feuchter Luft erfüllten Raum liegen ließ, bis ihr Gewicht konstant blieb:

Wasseraufnahme von Holzkohle.

160° C	18,220%
200° C	10,018%
250° C	7,406%
300° C	7,608%
1025° C	4,676%
1250° C	4,760%
1500° C	2,204%

Der Gehalt an hygroskopischem Wasser wächst mit der Größe der Poren, weniger mit der Anzahl der Poren. Dichter Koks hat stets weniger Nässegehalt als poröser; doch hat letzterer übrigens höchstens 1% Wasser mehr als dichter Koks.

Die höchste Wasseraufnahme des Koks beim Liegen in kaltem Wasser tritt dagegen mit nur noch geringer Steigerung schon am dritten Tage ein. Die folgende Tabelle führt diesbezügliche Untersuchungen näher vor Augen.

Wasseraufnahme von kaltem Koks in kaltem Wasser.

Zeit des Verbleibens der normalen Koksstücke im Wasser	I %	II %
1/4 Std.	6,20	4,2
1/2 „	7,23	4,6
1 „	7,70	5,2
2 „	9,1	6,6
3 „	10,1	7,7
6 „	11,2	8,7
12 „	12,9	9,9
24 „	14,1	10,9
2 Tage	15,9	12,4
3 „	17,2	13,5
4 „	17,2	13,5
5 „	17,3	13,6
6 „	17,3	13,6

Die Wasseraufnahme von frisch gedrücktem, glühenden Koks in kaltem Wasser stellt sich ca. 3—5% höher, als die von kaltem Koks, weil bei der Berührung des glühenden Koks mit dem Ablöschwasser ein viel energischeres Auskochen der Gase aus den Poren des Kokses stattfindet, als wenn man nach Post[2]) die „vorher getrockneten und auf

[1]) Jüptner, Heizstoffe.

[2]) Post, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden S. 26.

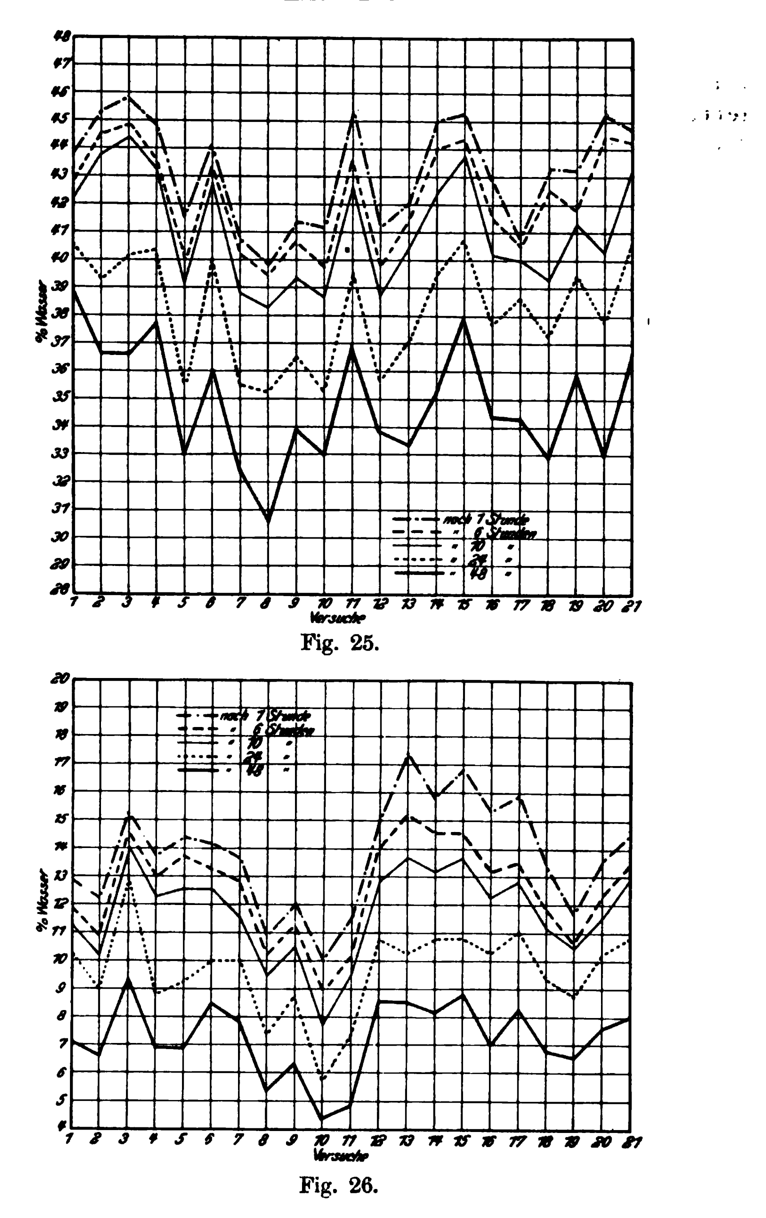


Fig. 25.

Fig. 26.

Walnußgröße zerkleinerten Koks in siedendem Wasser auskocht". Die Stückgröße spielt nach O. Johannes[1]) hierbei weniger eine Rolle. Nach O. Johannes zeigte gestampfter, glühender Saarkoks in kaltem Wasser eine Wasseraufnahmefähigkeit von 25—35%, gewöhnlich von

[1]) O. Johannes, Stahl und Eisen 1908, II, S. 998.

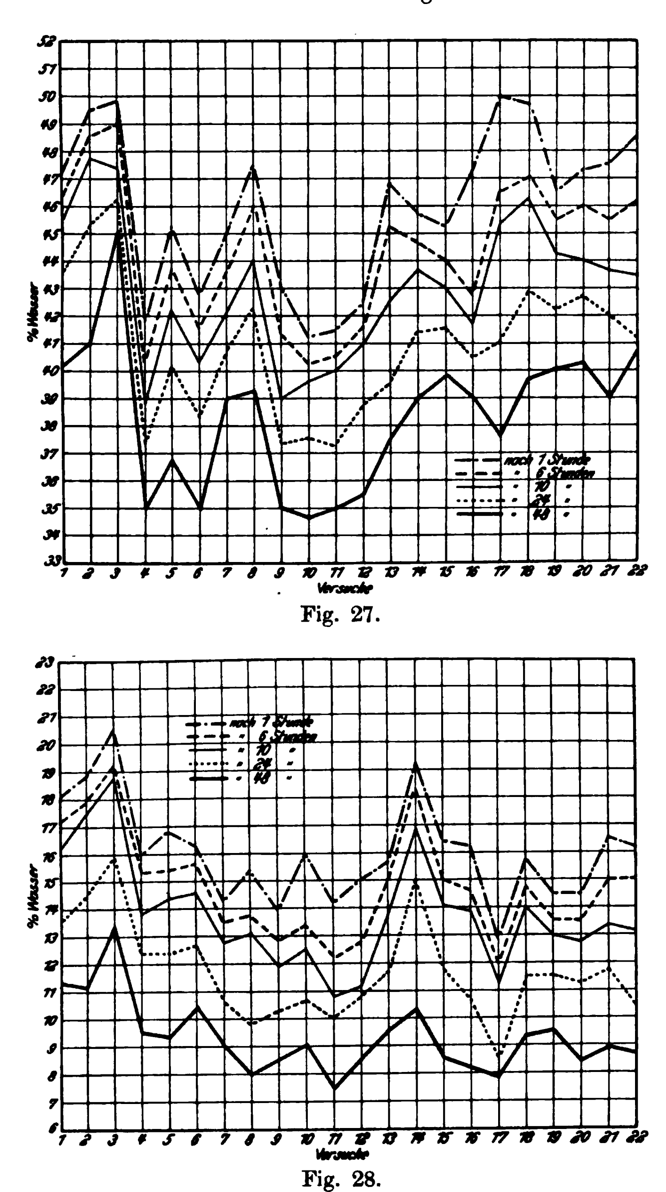


Fig. 27.

Fig. 28.

30 %. Rotglühender Koks kann in kaltem Wasser etwa 3—4 mal so viel Wasser aufnehmen als derselbe Koks in kaltem Zustande in heißes Wasser getaucht (Post). Vgl. Schaubild 25 und 26 für Gießereikoks und Schaubild 27 und 28 für Hochofenkoks[1]).

[1]) Stahl und Eisen 1908, I, S. 28.

Der ungleichartigen Porösität der einzelnen Teile des Kokskuchens entspricht natürlich sehr verschiedene Wasseraufnahmefähigkeit. So ist der Nässegehalt am Kopfende des Koks bedeutend höher als gegen die Mitte des Kokskuchens. Verf. stellte bei zwei verschiedenen Koksmarken am Kopfende ca. 6% H_2O und in der Mitte nur 0,25% H_2O fest. Nachstehend folgen die genaueren Zahlen:

	I		II	
Kopfende	5,92%	Feuchtigkeit	5,41%	Feuchtigkeit
„	5,49%	„	4,78%	„
Mitte	0,30%	„	0,42%	„
„	0,23%	„	0,26%	„

Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, ist beim Probenehmen der Koks hierauf genau achtzugeben.

Ähnlich ungleiche Verhältnisse liegen auch beim Stückkoks und Feinkoks eines ganzen Brandes vor, weil der Feinkoks mehr Wasser beim Löschen aufnimmt als Stückkoks, wie aus nachstehender Analysenübersicht über amerikanischen Koks hervorgeht[1]):

Wassergehalt des Hochofenkoks		Wassergehalt des Gießereikoks	
im Stückkoks %	im abgesiebten Feinkoks (7%) %	im Stückkoks %	im abgesiebten Feinkoks (7%) %
2,08	16,62	0,97	13,10
1,02	15,30	1,50	12,37
1,96	14,45	1,81	10,78
1,57	14,00	1,79	10,51
0,72	13,34	2,03	10,43
0,45	11,93	2,04	10,08

Der Wassergehalt des Koks ist von großer Wichtigkeit. Marktgängige Ware soll einen Nässegehalt von 4% nicht überschreiten, man wird jedoch nicht fehlgehen, wenn man einen durchschnittlichen Feuchtigkeitsgehalt von 5—6% annimmt. Höhere Zahlen sind Ausnahmen. Der Wassergehalt des Saarkoks steigt infolge der größeren Aufnahmefähigkeit desselben beim Löschen auf 8% gegen 4—6% bei Ruhrkoks; gestampfter Saarkoks zeigt bis 15% Wasser. Die Feuchtigkeit des Koks hängt wesentlich ab von der Art der Löschvorrichtung, indem die Löschung von Hand einen höheren Gehalt ergibt, als die maschinelle Wasserbadlöschung. So ergab sich bei Gaskoks ein diesbezüglicher Wassergehalt von 5,5% bzw. 7,5% gegen 6,8% bzw. 10%. Gaskoks aus Kammeröfen nimmt weniger Wasser auf als solcher aus Retorten, weil letzterer eine größere Porösität aufweist. Rundofenkoks mit meist glatter Oberfläche nimmt am wenigsten Wasser auf — zufolge der ein-

[1]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, I, S. 513.

geschlossenen Gase und seiner glatten Außenfläche schwimmt derselbe auf dem Wasser.

Beim Löschen mit dickem Wasserstrahl wird der Koks feuchter, als beim Löschen durch Brausen oder von oben herab. Der Koksbrenner löscht so lange, bis der Koks bei Tage nicht mehr glühend erscheint; da das Glühen jedoch bei nachtzeitiger Löschung länger sichtbar ist, so findet dort leicht ein übermäßig großer Verbrauch von Löschwasser statt, so daß dieser Koks feuchter wird, als bei Tage gelöschter (Muck). Pro Tonne Koks rechnet man gewöhnlich 0,5—0,8 cbm Wasser zum Löschen.

Zweckmäßig löscht man den Koks schnell und nur insoweit, daß die äußeren Partien mit Wasser übersättigt werden; durch die im Innern des Koksstückes noch vorhandene Wärme verdampft dann später das Wasser der äußeren Kokspartien.

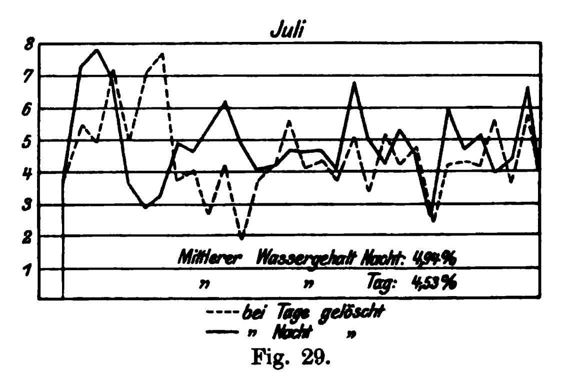


Fig. 29.

Der Einfluß des Löschens bei Tage und bei Nacht wird klar gekennzeichnet durch die Fig. 29[1]), das auf Untersuchungen von A. Wagner fußt, die um so treffender sind, als hierbei infolge anhaltend trockenen Wetters der Wassergehalt nicht durch Regen beeinflußt wurde. Man sieht aus den Diagrammen, daß selbst bei trockenem Wetter der Wassergehalt auch von einem Tag zum andern erheblich wechselt — ein Umstand, der beim Probenehmen nicht vergessen werden darf.

Die Wasserabnahme ganzer Kokssendungen während des Transportes von der Zechenkokerei zur Hütte stellt sich bedeutend geringer als bei einzelnen Koksstücken während desselben Zeitraumes, weil die Luft vorwiegend nur auf die Oberfläche der Koksladung und weniger oder nicht auf die unteren Schichten einwirkt, während beim einzelnen Koksstück das Verdunsten in keiner Weise gehemmt wird.

Die Wasserabgabe während des Kokstransportes hängt wenig von der Höhe des Wassergehaltes ab; nasser Koks wird im allgemeinen nicht viel mehr abgeben als weniger nasser Koks. Auch macht es nicht viel Unterschied, ob der Koks heiß oder kalt verladen worden ist; der Gewichtsverlust an Wasser beläuft sich nur auf höchstens $^1/_2$% zugunsten des heiß verladenen Koks gemäß folgender Tabelle:

[1]) Ferrum 1913, S. 325.

Wasserverlust von westfälischem Koks.

heiß verladen	kalt verladen
0,80%	0,56%
0,88%	0,44%
1,04%	0,80%
2,45%	1,96%

R. Grünewald[1]) stellte nachstehende Wasserabnahme bei gleichmäßig großen belgischen Koksstücken fest, die er eine Stunde lang in heißes Wasser gelegt und an einem mäßig trockenen Ort kalt gelagert hatte:

	Koks von			
	Marduenne	Couillet	Fontaine l'évêque	Ghlin-lez-Mons
	% Wasser	% Wasser	% Wasser	% Wasser
enthielt 1/2 Std. nach dem Kaltlagern	23,45	24,76	25,10	22,99
1 „ „	21,75	23,40	24,85	22,15
10 „ „	17,80	21,79	22,95	21,85
20 „ „	12,55	15,43	16,84	15,62
30 „ „	9,40	10,95	11,75	10,18
Abnahme	14,05	13,81	13,45	12,81

Gleiche Versuche mit je einem Kopf-, Fuß- und Mittelstück bei Marduenne-Koks ergaben:

	Kopfstück	Fußstück	Mittelstück
	% Wasser	% Wasser	% Wasser
1/2 Std. nach dem Kaltlagern	25,40	24,60	17,80
1 „ „ „ „	22,80	21,40	16,30
10 „ „ „ „	18,90	15,80	12,90
20 „ „ „ „	13,70	12,60	10,10
30 „ „ „ „	10,80	10,10	8,10

Das hygroskopische Wasser des Koks wird im Hochofen und im Kupolofen ohne eine weitere Zersetzung des Brennstoffes bei ca. 100° entfernt. Wenn man aber meint, wie das vielfach geschieht, daß infolgedessen der Wassergehalt z. B. im Hochofenkoks nichts schade, so beruht dies auf erheblichem Irrtum.

Der Wassergehalt des Hochofenkoks erniedrigt nicht nur prozentual seinen Kohlenstoffgehalt, d. h. seinen Brennwert, sondern er vergrößert zugleich auch den Wassergehalt der Hochofengase. Hierdurch wird der nutzbare Heizwert und der pyrometrische Heizeffekt des Hochofengases gemäß nebenstehender graphischer Darstellung [Fig. 30][2]) insofern wesent-

---

[1]) l. c.

[2]) Stahl und Eisen 1904, II, S. 1398.

lich beeinträchtigt, als beim Verbrennen des feuchten Hochofengases der Wasserdampf in der Flamme bis auf die Verbrennungstemperatur überhitzt werden muß, und zwar unter Aufwand einer großen Wärmemenge. Ferner entzieht die Zersetzung des Wasserdampfes, welche bei der hohen Verbrennungstemperatur bei Berührung mit reduzierenden Substanzen erfolgt, ebenfalls große Wärmemengen. Der hierbei frei werdende Wasserstoff kann zwar im weiteren Verlauf der Heizung bei genügendem Luftüberschuß wieder zu Wasser verbrennen, aber dies geschieht meist erst in Zügen und Kanälen, die für die praktische Heizung nicht mehr ins Gewicht fallen, so daß in der Praxis der Wirkungsgrad bei Heizung mit nassem Hochofengas weit schlechter ist als mit trockenem Gichtgas. Man ist daher gezwungen, das Hochofengas von seinem Wassergehalt durch Abkühlung zu befreien, und zwar mittels großer Mengen von Kühlwasser, das zum Teil zwecks

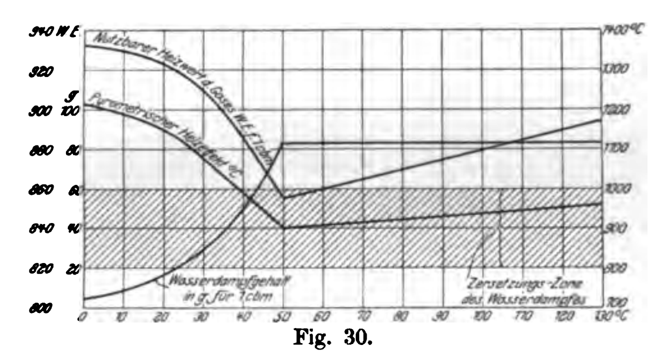


Fig. 30.

Weidergewinnung erst geklärt und rückgekühlt werden muß, so daß vielfach ziemlich kostspielige Klär-, Rückkühl- und Pumpenanlagen benötigt werden.

Es kann daher heute, wo die Koksöfen mit geringerer Garungszeit arbeiten und daher in erhöhtem Maße darauf angewiesen sind, auch des Nachts Koks zu stoßen und zu löschen, nicht genug betont werden, den Koks nicht mit zu dickem Wasserstrahl zu löschen und sich gleichzeitig nicht dadurch, daß der Koks in der Nacht länger glühend erscheint, von einem sparsamen Löschen abbringen zu lassen.

Asche. Die Koksasche stellt die Summe der nicht verbrennlichen und einiger verbrannten Bestandteile der Kohle dar. Die Annahme, daß die Asche nur die Verunreinigungen der Kohle enthalte, trifft nur annähernd zu.

Die Steinkohlenasche besteht genetisch:

1. aus der primären Asche, d. h. aus der von den Organismen herrührenden Asche, wozu vor allem die Kieselsäure, Tonerde und die Alkalien zu rechnen sind, und

2. aus der sekundären Asche, d. h. aus anorganisch-mineralogischer Substanz, die nach Potonié[1]) hinzukommen kann
   a) durch Sedimentierung herbeigeführter Wassertrübe,
   b) durch Niederschlag aus dem Wasser, das anorganisch-mineralische Substanz in Lösung enthält. Sich zersetzende organische Substanz kann solchen Niederschlag wesentlich begünstigen bzw. veranlassen durch chemische Umsetzungen, die zwischen den Zerfallsprodukten und den gelösten Salzen stattfinden.

Die kohlenfreie Steinkohlenasche kann nach Muck[2]) folgende Verbindungen enthalten:

1. Freie lösliche Kieselsäure,
2. Eisenoxyd,
3. Manganoxyd,
4. Tonerde,
5. Eisenoxyde,
6. Kalk,
7. Magnesia,
8. Alkalien,

(4.–8.) als Kieselsäureverbindungen,

9. schwefelsaures Eisenoxyd,
10. schwefelsauren Baryt,
11. schwefelsauren Kalk,
12. kohlensauren Kalk,
13. kohlensaure Magnesia,
14. phosphorsaures Eisenoxyd,
15. phosphorsauren Kalk,
16. Schwefelkalzium,
17. Schwefeleisen, sowie
18. Spuren von Arsen, Selen; außerdem aber auch Spuren von Vanadium[3]).

In der Kohle selbst und in den Klüften der Flözetagen kommen ferner nach demselben Autor noch folgende Metallverbindungen bzw. Mineralien vor:

1. Pyrit,
2. Markasit,
3. Kalkspat[4]),
4. Bitterspat,
5. Phosphorit,
6. Kohleneisenstein,
7. Gips,
8. Schwerspat.

---

[1]) Potonié, l. c. S. 52.

[2]) Muck, l. c.

[3]) Vgl. Eng. and Min. Journ. LXI, p. 81.

[4]) In stark sodahaltigem Grubenwasser bildet sich Kalziumkarbonat und Chlornatrium, in stark kochsalzhaltigem Grubenwasser hält das Chlornatrium das Kalziumsulfat gelöst. Manche Grubenwasser pflegen auch Chlorstrontium und Strontiumsulfat zu enthalten.

Weiterhin effloreszieren zuweilen aus den Kohlen noch einige andere Sulfate, wie:

9. Glaubersalz, Bittersalz, Haarsalz, Kalialaun
10. Eisenkarbonat,
11. Kupferkies,
12. Buntkupfererz,
13. Bleiglanz,
14. Zinkblende,
15. Quarz,
16. Malachit,
17. Nickelkies, Haarkies,
18. Zinnober,
19. Chlornatrium in fester Form.

R. Grünwald[1]) fand z. B. in den Hohlräumen belgischer Kohlen Ablagerungen von folgender Zusammensetzung:

Tabelle I.

Kohle von	Organische Substanz %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	K + Na + CO_2 %	Cl %	P %	S %	Mn
Ougrée . . .	18,45	21,10	14,22	2,85	32,45	3,15	6,95	—	0,02	0,122	—
Seraing . .	26,84	16,33	8,25	1,98	30,20	6,30	9,86	0,005	0,06	0,008	—
Couillet . .	24,20	15,60	17,24	1,05	31,30	8,60	2,15	—	—	0,03	0,13
Havre-Ville .	29,20	6,55	21,39	3,67	34,13	4,20	1,03	0,008		0,089	0,18
Fontaine l'évêque .	21,25	8,35	29,27	1,98	36,91	2,05	0,45	—	0,05	0,09	0,07
Nord du Flenu	25,75	7,21	11,83	2,04	32,15	9,25	11,48	0,03	0,09	—	0,27
„ „ „	17,03	20,00	12,26	1,00	28,01	6,35	15,33	0,04	—	—	—

Im ganzen und großen entspricht die Koksasche der Zusammensetzung der Steinkohlenasche. Einzelne Mineralbestandteile der Kohle verflüchtigen sich zwar bei der Verkokung, z. B. ein Teil Schwefel, das Hydratwasser der Tonsilikate usw. Manche Stoffe bilden auch neue Verbindungen; so bleiben Kalzium- und Magnesiumkarbonate zum größten Teil als Kieselsäureverbindungen und nicht als Oxyde in der Koksasche, desgleichen Eisenoxyd; vielmehr findet sich das Eisen in freier Form oder sauerstoffreier Verbindung. Als vorwiegende Bestandteile der Koksasche findet man, wie bei der Steinkohlenasche, Kieselsäure, Tonerde, Eisen, Kalk, Magnesia, Schwefel und Phosphor, von denen Schwefel, Eisen, Phosphor und Kieselsäure die wichtigsten und einflußreichsten sind.

Die Zusammenstellung der Steinkohlen- und der Koksasche geht aus nachstehender Zusammenstellung hervor:

---

[1]) l. c.

Tabelle II.

Steinkohlenaschen-Analysen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5			
Ruhrrevier[1]	27,37	22,55	46,90	2,69	—	0,30	0,24	Sp.	0,54			
Aachener Revier[2] . .	1,70	2,12	60,79	19,22	5,03	0,35	0,08	10,71	n. b.			
Königreich Sachsen[2] .	45,30	22,47	25,83	2,80	0,52	0,60	0,28	2,37	n. b.			
Oberschlesien[2]	55,41	18,94	16,06	3,20	1,86	2,04	n. b.	n. b.	1,73			
Niederschlesien	31,30	8,31	54,47	3,44	1,60	0,07	0,29	0,52	n. b.			
						K_2O+NaO	SO_3	P_2O_5	Cl			
Couillet	46,09	28,96	7,45	5,82	4,44	3,54	3,12	0,52	0,14			
Fontaine l'évêque . .	49,15	32,79	6,89	3,18	0,98	3,99	1,59	1,38	0,07			
Marchienne	53,01	30,15	4,15	5,10	2,19	2,82	2,04	0,43	0,05			
Ghlin	58,14	24,15	10,18	2,14	1,92	2,04	0,82	0,13	0,09			
La Louvière	50,08	29,14	6,33	3,22	4,39	3,92	1,41	1,18	0,05			
						K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5			
Westvirginia U. S. A.	44,15	28,02	11,29	7,02	1,32	1,23	1,19	4,57	1,24			
do.	36,50	25,35	27,58	4,91	0,98	1,03	1,44	3,92	0,33			
do.	29,94	19,71	39,21	5,23	1,09	0,96	1,10	2,93	0,23			
						K_2O	NaO	SO_3	P_2O_5	Cl	MnO	
Braunkohlenasche[2] . .	36,01	23,70	5,05	15,62	3,64	2,38	0,38	12,35	n. b.	1,55	1,13	
												CO_2
Torfasche[2]	4,94	5,27	18,01	48,16	0,44	0,15	0,16	11,08	0,53	0,14	—	11,62
							Alkalisulfate				Mn_2O_3	
Holzasche	10,0	—	0,1—1,5	30—60	—	10—15	2—5		5—10	—	1—5	25—35

[1]) Muck, l. c.
[2]) Jüptner, l. c.

Tabelle III.

Koksaschen-Analysen.

Herkunft des Koks	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5	Mn_3O_4
1.a Ruhrrevier[1]) . . .	41,65	28,49	14,18	5,60	2,05	4,11		2,37	0,56	1,07[7])
1b. „ [2]) . . .	41,22	33,35	14,87	1,78	1,23	—	—	3,82	0,048	Sp.
	49,86	29,40	13,36	2,32	2,33	—	—	0,69	1,076	0,169
	41,93	28,68	18,92	1,32	1,56	—	—	2,035	0,224	0,324
	35,61	23,97	30,02	1,82	1,99	—	—	1,41	0,387	0,477
2. Aachener Bezirk[2]) .	39,90	27,62	16,83	4,48	2,02	5,15		2,13	0,55	1,23
	42,16	28,13	14,77	3,88	2,66	5,14		2,16	0,50	1,24
	41,86	28,11	14,78	3,42	2,23	4,69		2,99	0,72	1,03
	41,66	26,33	17,33	4,56	1,68	4,56		2,16	0,94	0,62[7])
3. Oberschlesien[2]) . . .	24,40	14,64	20,10	18,23	9,70	n. b.		8,63	0,16	0,50
	18,68	11,70	22,90	18,95	10,78	n. b.		15,06	0,35	n. b.
	34,40	14,98	26,19	12,28	6,25	3,32		1,03	0,52	0,90
	30,56	13,68	24,69	18,25	8,62	2,59		0,60	0,53	0,87
	29,49	15,25	24,41	17,42	8,97	2,02		1,05	0,40	0,84
	31,38	13,63	23,12	13,89	7,43	1,32		7,43	0,49	1,20
4. Ostrauer Revier[2]) .	37,16	25,21	13,34	10,95	4,69	2,34		3,50	2,19	1,18
	41,03	29,71	10,00	8,31	3,49	3,23		2,07	1,60	0,51
	39,38	25,24	13,06	0,55	9,77	3,11		2,62	1,15	0,55
	35,40	23,18	21,23	7,50	1,08	5,16		4,82	1,14	Sp.
5. Südrußland[3])	53,50	22,40	10,70	11,80	1,17	—		3,54	0,16	0,13
	49,04	29,73	6,94	12,35	1,62	—		4,17	0,114	0,60
	40,93	30,14	13,47	4,80	2,01	—		4,14	0,149	1,02
	36,47	27,30	32,06	1,76	1,17	—		4,04	0,149	0,15
6. Belgien[4])	52,53	24,12	20,28	4,92	1,69	—		0,62	0,49	—
	57,13	26,75	10,37	4,20	2,09	—		0,41	0,32	—
	56,22	27,30	6,17	5,32	3,34	—		0,89	0,52	—
	59,08	24,53	12,22	2,82	2,00	—		0,60	0,31	—
7. Durham[5])	46,20	25,40	14,80	5,00	1,64	1,47		3,20	0,76	—
	14,40	12,50	58,60	5,84	0,87	1,53		5,32	0,50	—
	33,85	25,18	29,60	2,50	1,35	2,87		2,51	0,82	—
	43,20	22,82	13,60	4,88	7,12	1,53		5,31	0,34	—
8. Westvirginia U.S.A.[6])	42,08	24,33	28,07	1,70	0,39	0,87	0,72	0,15	0,48	—
	39,34	22,21	28,07	4,60	0,88	1,30	0,89	2,24	0,52	—
	36,44	21,44	29,71	5,70	0,76	1,45	0,89	2,62	0,49	—
	44,96	25,94	23,57	1,60	0,97	1,33	1,07	0,27	0,47	—
	34,15	18,24	29,36	8,20	0,97	1,36	0,94	5,25	0,56	—
	35,39	21,10	30,86	6,04	0,93	1,22	1,21	2,41	0,59	—
	36,57	19,67	28,57	6,90	1,14	1,35	1,03	4,50	0,78	—
9. Mexiko	53,52	28,61	7,71	3,89	1,61	—	—	0,83	0,014	—
10. Neusüdwales	51,10	40,20	2,80	3,19	0,64	1,76		0,85	—	—
										CO_2
Torfkoksasche	47,82	11,20	1,15	28,42	2,69	1,48		3,36	1,76	2,12
	37,08	14,76	4,18	31,33	2,75	0,67		5,69	2,26	1,27

[1]) Nach N. Metz, Stahl und Eisen, l. c. — [2]) Nach Privatmitteilung. — [3]) Nach Analyse des Verfassers. — [4]) Nach Grünwald, l. c. — [5]) Nach Mitteilungen von Dr. C. Otto & Co., Bochum. — [6]) West Virg. Geol. Survey 1903, Vol. II. — [7]) Mn_2O_3.

Die Asche des Koks vermehrt sich entsprechend der Koksausbeute gegenüber der Asche der Steinkohle. 75 % Ausbringen erfordern rund 140 % Kohle. Kokskohle mit 6 % Asche gibt also Koks mit 6.1,40 = 8,40 % Asche; 6—7 % Asche in der Kohle erzielt 8,40—9,80 % Asche im Koks, im Mittel 9 %, ein Aschengehalt, den guter Koks nicht übersteigen soll.

In Rheinland-Westfalen enthält die erste Qualität Koks unter 9 % Asche, die zweite 9—11 % und die dritte über 11 % Asche. Unter 7 % Asche weist westfälischer Koks nur ausnahmsweise auf, unter 8 % jedoch nicht selten, wie die nachstehenden Monatsdurchschnitte von Koks verschiedener Zechen des Ruhrreviers ergeben:

Ruhrkoks (unter 1% S)	% Asche
Zeche Rheinelbe I (Gelsenkirchen)	6,84
„ Germania II „	7,26
„ Erwin „	7,26
„ Anna (Kölner Bergw.)	7,42
„ Dannenbaum II	7,43
„ Zollern I (Gelsenkirchen)	7,46
„ Neu-Iserlohn (Harpen)	7,63
(Ruhrkoks (über 1% S)	
„ Recklinghausen	7,—
„ Neumühl	7,35
„ Präsident	7,35
„ Lothringen	7,36
„ Viktor I	7,49
„ Dorstfeld II	7,55
„ Holland	7,57
„ Graf Moltke	7,87
„ Dahlbusch III	7,88
„ Constantin der Große IV	7,92

Früher, zu Anfang der achtziger Jahre, wurde in Westfalen, z. B. von den Kokereien der Zechen General, Constantin, Massen, Marianne, auch Koks mit 5—6 % Asche hergestellt. Es geschah solches durch starkes Abziehen der feinen Kohlen, die als Schlamme ausschieden, so daß als Kokskohlen lediglich eine Sorte Nußkohlen von 2—7½ mm Korngröße zur Kokerei ging. Hieraus konnte selbstverständlich auch ein vorzüglich reiner Koks hergestellt werden, der trotz seines höheren Preises sehr gesucht war. Heute wird aber aus wirtschaftlichen Gründen auch die Schlammkohle von 0—2 mm Korn, die am aschenreichsten sich ausweist, mit Kokskohle vermischt, so daß hierdurch auch der Koks aschenreicher geworden ist.

In Belgien wird der größte Teil des dortigen Koks noch aus ge-

siebten Kokskohlen hergestellt; der Aschengehalt dieser gesiebten Kokskohle beträgt 12—15 %, so daß der Aschengehalt des daraus hergestellten Koks oft bis 17 % steigt. Man ist daher zu Mischungen mit gewaschener Kohle genötigt, welche 5—7 % Asche aufweist. Insbesondere hat in Belgien Coke lavé bis 9 % Asche, demi lavé bis 15 % Asche Wasser und ordinaire über 15% Asche Wasser, letzteres zu 3 % angenommen.

Was amerikanischen Koks anbelangt, so zeigten eine große Anzahl Connellsville-Koksanalysen — aus 150 000 t — einen Aschengehalt innerhalb der Grenzen von 9,11—10,91 %. 9,75 % kann daher als der mittlere Aschengehalt in gutem Connellsville-Koks angesehen werden.

Als besonders aschenrein gilt in Amerika der Koks vom Flat-Top-Kohlenbecken in Westvirginia, das das berühmte Poccahontas-Koksrevier umfaßt. Die Kohle ist chemisch von großer Reinheit und der Koks zeichnet sich daher ebenfalls in chemischer und physikalischer Hinsicht aus, so daß er in höherem Werte sogar steht als der Connellsville-Koks in Pennsylvania.

Westvirginia[1]).

Kohlenfeld	% Asche
Poccahontas	4,67
„	5,14
„	5,38
„	5,62
„	5,97
New River	5,17
„	5,52
„	5,68
Upper Monongahela	5,78

Die einzelnen Koksstücke sind an Fuß- und Kopfschicht infolge von Abbrand nicht unerheblich aschenreicher als in der Mittelschicht, ein Umstand, der beim Probenehmen sehr wohl zu beachten ist. Verfasser stellte bei zwei Koksproben nachstehendes Fallen des Aschengehaltes vom Kopfende zur Mitte fest.

I	II
8,91 %	10,54 %
8,17	8,85
7,69	8,63
6,94	8,55

Wie sehr der Aschengehalt im einzelnen wechselt, zeigen auch die folgenden Untersuchungen eines langen Koksstückes aus Westfalen und zwar a) am Kopf, b) in der Mitte und c) am Fußende. Die Probe-

[1]) West Virginia Geol. Survey 1903, Vol. II.

nahme geschah jeweilig durch Absägen einer senkrechten Koksschicht von ca. 2 mm Dicke.

Aschengehalte.

a)		b)	c)
1.	6,65 % Asche	7,33 % Asche	7,12 % Asche
2.	7,18	7,83	7,19
3.	9,40	8,73	6,35
4.	12,31	8,30	7,56
5.	6,80		
6.	8,82		

Eine Durchschnittsprobe aus der Mitte des Koksstückes ergab 7,60 % Asche.

Die Ursache des höheren Aschengehaltes im Kopfende des Koksstückes sieht A. Bauer[1]) mit Recht in einer Kapillarwirkung. Die während des Verkokungsvorganges verflüssigte Substanz der Steinkohle zieht sich kapillar in die angrenzende fertige Koksschicht hinein. Die Blumenkohlköpfe, die zuerst verkoken, geben nichts ab, empfangen aber kohlenstoffhaltige Substanz, während das zuletzt verkokende Fußende nur abgibt, aber keine kohlenstoffhaltige Substanz empfängt, also aschenreicher als die Mitte sein muß. Erwähnt sei auch, daß beim Brechen des Koks die Festigkeit der Kokssubstanz anders wie die der Asche sein kann. Ist letztere ein Mineral, das Flächenspaltbarkeit besitzt, z. B. Tonschiefer, so können diese leicht abspaltbaren Aschenflächen abspalten und bilden so das Feine, das auch daher aschenreicher ist.

Daher enthält Stückkoks viel weniger Asche, als abgesiebter Feinkoks, wie die folgenden Untersuchungen von amerikanischem Bienenkorbofenkoks zeigen:

Aschengehalte im Stückkoks	Aschengehalte im abgesiebten Feinkoks (7 %)
9,70 %	14,76 %
9,78	12,58
9,66	11,11
9,82	12,02
9,93	12,55
9,96	12,54
9,70	13,87
9,83	13,50
9,93	13,41
10,29	14,87
10,69	14,88
10,55	13,74
10,55	13,74

[1]) A. Bauer, l. c.; vgl. auch Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, Nr. 13.

Die Hauptbeziehung der Asche zum Wert des Koks besteht in ihrer Herabminderung des Kohlenstoffgehaltes des Koks, d. h. des Heizwertes. Beim Hochofenprozeß verlangt die Asche ein ihr gleiches Volumen Kalkstein zum Verschlacken, und zum Niederschmelzen der so aus der Asche erhaltenen Schlacke gehört mindestens ein Viertel des Aschengewichtes reiner Brennstoff; ferner ist noch ein Aufwand von Wind, Dampf und Zeit erforderlich.

Die nachstehenden Berechnungen mögen die Kosten, welche eine derartige Erhöhung des Aschengehaltes im Hochofenbetriebe hervorruft, näher vor Augen führen.

Ein Hochofen, der in 24 Stunden 100 t Gießereiroheisen mit einem Koksaufwand von 120 t erbläst, hat täglich bei 7 % Asche im Koks $\frac{120 \cdot 7}{100} = 8{,}4$ t Asche zu schmelzen und zu verschlacken. Die Asche enthält im Durchschnitt 45 % SiO_2, 30 % Al_2O_3 und 5 % $CaO - MgO$, d. h. 80 % schlackengebende Bestandteile. Hiernach müssen im Tag verschlackt werden:

$$8{,}4 \cdot 0{,}45 = 3{,}78 \text{ t } SiO_2$$
$$8{,}4 \cdot 0{,}30 = 2{,}52 \text{ t } Al_2O_3 \text{ und}$$
$$8{,}4 \cdot 0{,}05 = 0{,}42 \text{ t } CaO + MgO$$

Die Kieselsäure und Tonerde brauchen zur Verschlackung insgesamt

$$(3{,}78 - 2{,}52) \cdot \frac{51}{49} = 6{,}56 \text{ t } CaO,$$

oder nach Abzug der in der Asche vorhandenen 0,42 t CaO noch 6,14 t CaO, welche 11,05 t $CaCO_3$ und 12 t Kalkstein mit 3 % Rückstand entsprechen. Berechnet man den Kalkstein für die Tonne mit 3,5 Mk. loco Hütte, so haben diese 12 t Kalkstein einen Wert von 13 · 3,5 = 42 Mk Auf obige 8,4 t Asche kommen bei Verwendung von Kalk mit 57 % schlackengebenden Bestandteilen

$$8{,}4 \cdot \frac{80}{100} - 12 \cdot \frac{57}{100} = 13{,}56 \text{ t Schlacke und}$$

$$12 \cdot \frac{43}{100} = 5{,}16 \text{ t Kohlensäure.}$$

Ferner sind erforderlich an Kohlenstoff bei einer Windtemperatur von 600° C:

	Kohlenstoff
zum Schmelzen der Schlacke[1])	13,56 · 0,16 = 2,16 t
zum Austreiben der Kohlensäure[1])	5,16 · 0,29 = 1,49 t
	Sa. = 3,65 t

[1]) Vgl. Stahl und Eisen 1902 (Osann, Die Bewertung von Eisenerzen und anderen Schmelzstoffen), S. 1103.

welche ihrerseits in 4,2 t Koks (mit 7 % Asche und 87 % C) enthalten sind und entsprechend einem Kokspreis in Höhe von 25 Mk. für die Tonne loco Hütte 4,2 · 25 = 105 Mk. kosten. Es stellen sich sonach die Unkosten bei Koks mit 7 % Asche auf

42 Mk. für Kalk zum Verschlacken
105 „ für Koks zum Schmelzen
Sa. 147 Mk.

Mit jedem Prozent Asche im Koks mehr wächst für 100 t Gießereiroheisen mit 120 t Koksverbrauch die Schlackenmenge um 1,93 t und demgemäß tritt, wie die nachstehende Tabelle IV ersehen läßt, eine Erhöhung des Koksverbrauchs jeweilig um 0,67 t ein, und insgesamt wachsen die Gestehungskosten des Roheisens um 22,70 Mk.

Tabelle IV.

Einfluß des Aschengehaltes des Koks.

%	Aschengehalt des Koks	Zum Verschlacken der Asche erforderlich an Kalk Menge t	(t = 8,5 M.) Preis M.	Entstehende Schlackenmenge t	Zum Schmelzen der Schlacke erforderlich an Koks Menge t	(t = 25 M.) Preis M.	Summa Unkosten M.
7	45 % SiO_2 — 30 % Al_2O_3 — 5 % CaO — MgO in der Asche und 94% im aschefreien Koks	12,00	42,00	13,56	4,20	105,00	147,00
8		13,70	47,95	15,49	4,87	121,75	169,70
9		15,40	53,90	17,42	5,54	138,50	192,40
10		17,10	59,85	19,35	6,21	155,25	215,10
11		18,80	65,80	21,28	6,88	172,00	237,80
12		20,50	71,75	23,21	7,55	188,75	260,50
13		22,20	77,70	25,14	8,22	205,50	283,25
14		23,90	83,65	27,07	8,89	222,25	305,90

Für ein Hochofenwerk mit einer Tagesproduktion von 300 t Gießereiroheisen ergibt sich sonach bei einer Zunahme des Aschengehaltes des Koks um 4—6 % jährlich eine direkte Mehrausgabe von etwa 100000 bis 150 000 Mk. Diese Summe dient aber nur zu dem Zweck, die Koksasche zu schmelzen und zu verschlacken; die Kosten für die Wegschaffung der täglich mehr entstehenden (23—34 t) Schlacke an Material und Löhnen sind nicht einbegriffen. Des weiteren kommt noch sehr in Betracht, daß infolge des erhöhten Kalksteinzuschlags die Hochofengase reicher an Kohlensäure werden, daher weniger Brennwert erhalten, so daß die Winderhitzer und Kessel schlechter geheizt werden; jede Ermäßigung der Windtemperatur zieht aber im Hochofen eine Erhöhung des Koksverbrauchs nach sich, und jede Erniedrigung der Verdampfungsziffer muß durch den Verbrauch von Kesselkohle ausgeglichen werden. Last not least wird zur Verschlackung der Koksasche, sowie zur Verbrennung des hierzu benötigten Mehraufwandes

an Koks eine größere Windmenge erforderlich, welche für die Roheisenerzeugung verloren geht und wodurch diese abnehmen muß.

Beim Aschengehalt des Gießereikoks spielt der pekuniäre Schaden weniger als beim Hochofenkoks die erste Rolle, indem entsprechend dem geringeren Koksverbrauch im Kupolofen die diesbezüglichen Verlustziffern sich nur auf 20—15 % der in der Tabelle IV angegebenen Unkosten belaufen; immerhin aber machen sich auch solch kleinere Zahlen, besonders in den Jahren der schlechten Konjunktur, bei den Gießereien noch bemerkbar. Der Schwerpunkt liegt beim Gießereikoks nach der technischen Seite hin, weil im Kupolofen ein Endprodukt erzeugt wird und nicht erst, wie im Hochofen, ein Rohstoff, der noch mittels anderer Prozesse weiter verarbeitet und von seinen unnötigen und schlechten Bestandteilen befreit wird. Je mehr Asche der Gießereikoks aufweist, desto mehr wird im Kupolofen dem umgeschmolzenen Roheisen Gelegenheit gegeben, aus der Schlacke verunreinigende Elemente aufzunehmen, so daß die Gefahr vorliegt, daß der Guß mehr oder minder fehlerhaft oder gar unbrauchbar wird; zudem darf auch die Schlackenmenge nicht über 5 % des Roheisengewichtes steigen, wenn nicht Unannehmlichkeiten und Störungen bei der Ofenbedienung entstehen sollen. Aus diesen Gründen wächst der Wert einer Gießereikoksmarke um so mehr, je aschenreiner er ist. Guter Gießereikoks I. Klasse soll unter 8 %, solcher II. Klasse 8—9 % Asche aufweisen.

Vergleichen wir z. B. die beiden Gießereikoksmarken der 14. und 26. Zeche aus den erwähnten „Vergleichenden Untersuchungen von rheinisch-westfälischem Gießerei- und Hochofenkoks“ von Ott (1905) mit 7,30 % Asche und 90,19 % Kohlenstoff bzw. mit 13,07 % Asche und 83,35 % Kohlenstoff, und nehmen wir einen Koksverbrauch von 10% des erstgenannten Koks im Kupolofen an, so sind zum Schmelzen von 1 t Roheisen 90,19 kg Kohlenstoff vorhanden; bei Verwendung des zweiten Koks haben wir nur 83,35 kg Kohlenstoff, d. h. 6,84 kg zu wenig. Diese fehlenden 6,84 kg Kohlenstoff sind in $\frac{6,84 \cdot 100}{83,35} = 8,2$ kg Koks enthalten, demgemäß entsprechen 108,2 kg des zweiten Koks den 100 kg vom ersten Koks hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes. Durch die Erhöhung des Koksverbrauches um 8,2 kg steigt nun aber auch die Aschenmenge und zwar um $\frac{8,2 \cdot 13,07}{100} = 1,06$ kg; es sind also insgesamt 1,06 — 5,77 = 6,83 kg mehr Asche zu verschlacken, als beim ersten Koks. Rechnet man aus 100 kg Koksasche 100 kg Kalkstein zum Verschlacken, so benötigen die obigen 6,83 kg Asche 6,83 kg Kalk zum Verschlacken und die Gesamtschlackenmenge stellt sich auf 13,66 kg, welche zum Schmelzen 13,66 · 0,5 = 6,83 kg Koks erfordern. Es sind daher insgesamt bei dem zweiten Koks rund

6,8 + 8,2 = 15 kg Koks und 6,8 kg Kalkstein mehr nötig. Bei einem Kokspreis von 25 Mk. loco Gießerei und bei einem Kalksteinpreis von 4 Mk. für die Tonne ergibt dies eine Mehrausgabe für die Tonne Eisen von:

für Koks	0,375 Mk.
für Kalk	0,027 „
	rund 0,40 Mk.

Für eine Gießerei mit 10 000 t Jahresproduktion würde also die schlechtere Koksqualität allein wegen des höheren Aschengehaltes einen jährlichen Mehraufwand von 4000 Mk. nach sich ziehen. Wenn ich vorher erwähnte, daß der Wert des Koks mit seiner Aschenreinheit zunimmt, so bleibt dabei zu berücksichtigen, daß in gewisser Beziehung auch die Aschenzusammensetzung eine Rolle spielt, insofern eine Koksasche selbstschmelzend sein kann, z. B. in Oberschlesien, so daß dann zur Bildung der flüssigen Schlacke kein Kalkstein benötigt wird und auch kein Koks für den Kalkstein. In solchem Falle kann ein Koks mit 8 % Asche und 88 % Kohlenstoff keinen höheren Wert haben, als selbstschmelzender Koks mit 12 % Asche und nur 84 % Kohlenstoff.

Es genügt jedoch nicht, nur den Gesamtaschengehalt zu ermitteln; die Bestandteile der Asche können von solchem Charakter sein, daß sie auf den Schmelzgang und auf die Qualität des Eisens sowohl im Hochofen, als auch im Kupolofen einen entschieden verschlechternden Einfluß auszuüben imstande sind

Die Schmelzbarkeit der Koksasche beurteilt man vielfach nach dem Verhältnis $\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO}$; je höher sich dieses stellt, desto schwerer schmelzbar gilt die Asche. Es beträgt nach Strache[1]) das Verhältnis:

Koksherkunft	$\frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO}$
Sachsen	1,0
Oberschlesien	1,5
England	2,4
Saarrevier	4,2
Westfalen	4,4
Böhmen	5,5

Genauer hängt die Schmelzbarkeit der Koksasche ab

a) von dem Verhältnis der Tonerde zur Kieselsäure,

b) von dem Verhältnis der Tonerde zu den anderen Basen.

Im allgemeinen gilt, daß die Asche um so leichter schmelzbar ist, je geringer das Verhältnis von Tonerde zur Kieselsäure sich stellt und je geringer der Anteil der Basen ist, dagegen um so schwerer schmelz-

[1]) Gasbeleuchtung und Gasindustrie 1913, S. 393.

bar, je mehr Basen auf Kosten der Tonerde vorhanden sind. Die Schmelzbarkeit wächst ferner rascher mit der Verminderung des Tonerdegehaltes, als mit der Steigerung des Gehaltes an anderen Basen. Eisen, Kalk und Magnesia üben dieselbe Wirkung aus, als wenn der Tonerdegehalt gesteigert würde und zwar Eisen in stärkerem Maße, als Kalk und Magnesia. Tonige oder kieselige Asche bildet Pulver oder Staub bei der Verbrennung.

Tabelle V.

Analysen leicht- und schwerschmelzbarer Aschen.[1])

	leicht schmelzbar b. c. 1160° C	schmelzbar b. c. 1350° C	schmelzbar b. 1450—1500° C	schwer schmelzbar
SiO_2 . .	48,60	47,20	43,95	49,46
Al_2O_3 .	23,43	29,58	32,05	33,28
Fe_2O_3 .	14,68	6,96	8,45	5,50
CaO . .	3,08	6,52	6,00	2,76
MgO . .	2,88	4,66	2,07	0,78
SO_3 . .	0,96	3,33	1,45	1,50
P_2O_5 .	1,85	0,50	1,60	1,42
Alkalien	4,52	3,20	3,14	3,83
Diverses		0,97	1,29	1,47
	100,00	100,00	100,00	100,00
Molekulare Zusammensetzung ($SiO_2 = 100$ gesetzt).				
SiO_2 . .	100,0	100,0	100,0	100,0
Al_2O_3 .	28,5	36,8	43,0	39,6
Fe_2O_3 .	11,3	5,5	7,0	4,17
CaO . .	6,8 } 15,7	14,7 } 19,9	14,8 } 21,8	5,98 } 8,30
MgO . .	8,9	5,2	7,0	2,32
	1. geringes Verhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$ 2. geringes Verhältnis von Al_2O_3 : Sa. der Basen 3. hoher Fe-Gehalt	1. mittelhohes Verhältnis v. $Al_2O_3 : SiO_2$ 2. mittleres Verhältnis von Al_2O_3 : Sa. der Basen 3. mittlerer Fe-Gehalt	1. hohes Verhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$ 2. mittleres Verhältnis von Al_2O_3 : Sa. der Basen 3. mittlerer Fe-Gehalt	1. hohes Verhältnis von $Al_2O_3 : SiO_2$ 2. hohes Verhältnis von Al_2O_3 : Sa. der Basen 3. geringer Fe-Gehalt
$Al_2O_3 = 1$	1,00	1,00	1,00	1,00
SiO_2 . .	3,50	2,77	2,32	2,52
Basen = 1	1,00	1,00	1,00	1,00
Al_2O_3 .	1,05	1,45	1,49	3,17

Was die **Farbe der Koksasche** anbelangt, so hört man vielfach, daß Koks mit roter Asche einen höheren Eisengehalt und auch höheren Schwefelgehalt habe, weil der Schwefel im Koks hauptsächlich von

[1]) Nach E. Prost, Revue univers. des mines et de mét. 1895, p. 87. — (Die Aschen beziehen sich auf Steinkohlenaschen.)

seinen Eisenverbindungen herrühre. Der Eisengehalt ist jedoch weniger maßgebend, als vielmehr der größere oder geringere Wassergehalt des Koks (neben der Art des Löschens), wie die nachstehenden Untersuchungsergebnisse Youngs[1]) bei amerikanischem Bienenkorbofenkoks darlegen:

Zustand des Kokses beim Ziehen aus dem Bienenkorbofen	Zustand beim Veraschen	Farbe der Koksasche
1. Sorgfältig im Ofen gelöscht	a) trocken 111°	hellbraun (normal)
	b) feucht	dunkler braun
2. Sorgfältig im Ofen gelöscht und auf dem Koksplatz heftigem Regen ausgesetzt	a) trocken	dunkler als bei 1b
	b) feucht	braun mit rotem Strich
3. Im Ofen ersäuft	a) trocken	rotbraun
	b) feucht	rot
4. Heiß gezogen und mit Wasser abgelöscht	a) trocken	dunkelrot
	b) feucht	dunkelziegelrot
5. Heiß gezogen und unter Sand abgekühlt	a) trocken	gelblich
	b) feucht	etwas heller als normal (1a)

Eisen. Im Koks kommt Eisen in dreierlei Form vor: 1. als FeS, 2. als FeSi[2]), sowie 3. wahrscheinlich in Verbindung mit Kohlenstoff[3]). Der Eisengehalt des Koks ist daher sehr verschieden. Gemeiniglich nimmt er zu, wenn der Tonerdegehalt der Asche sinkt, und umgekehrt. Unter 40 Analysen westfälischer Koks ergaben

3	Proben	unter	0,5	%	Fe
5	„	zwischen	0,6—0,7	%	„
8	„	„	0,8—0,9	%	„
6	„	„	0,9—1,0	%	„
5	„	—	1	%	„
7	„	unter	1,2	%	„
3	„	über	1,2	%	„
2	„	„	1,3	%	„
1	„	—	1,4	%	„

Also annäherndes Mittel 0,90 % Fe.

Im westfälischen Kohlenbecken zeigt sich im allgemeinen die Erscheinung, daß der Eisengehalt je nach der Flözetage verschieden ausfällt, und daß insbesondere von oben nach unten, d. h. von der Fettkohle zur Magerkohle der Gehalt an Eisen in der Kohle — und damit

[1]) Eng. and Min. Journ. 1908.
[2]) Vgl. unter „Kieselsäure" S. 158.
[3]) Als Karbid, vgl. auch S. 171.

auch im Koks — zunimmt. Es enthielt eine Reihe Koks des Ruhrkohlenbeckens

	% Fe
a) aus dem Gelsenkirchener Bezirk: (beste Fettkohle)	0,722
	0,913
	0,944
	0,984
b) aus dem Langendreer Bezirk: (Eßkohle)	0,853
	1,070
	1,099
c) aus den Bezirken Witten und Sprockhövel: (Eß- und Magerkohle)	1,3000
	1,414
	1,590

Der höhere Eisengehalt des Koks ad c) mag vorwiegend mit dem geognostischen Vorkommen von Spateisensteinflözen in der mageren Kohlenpartie der Ruhr genetisch in Zusammenhang stehen.

Einen geringen Eisengehalt besitzt der Koks aus dem Aachener Becken mit ca. 0,6 %. Es zeigt:

	% Fe
Koks des Eschweiler Bergwerks V., Grube Anna	0,628
Koks der Vereinigungsgesellschaft, Grube Maria, Hauptschacht	0,559
Koks der Vereinigungsgesellschaft, Grube Maria, Schacht I	0,610

Über den Eisengehalt des Koks aus anderen Revieren und Ländern gibt die nachstehende Tabelle Auskunft:

	% Asche i. Koks	Fe i. Koks	Fe i. d. Asche
1. Oberschlesien	9,13	0,665	13,77
	8,68	0,665	13,07
2. Saar	12,00	1,208	9,94
3. Sachsen	12,00	0,612	19,60
	7,00	0,525	13,35
	13,00	1,028	12,64
4. Südrußland	13,4	1,79	7,49
	11,6	2,488	4,86
	15,94	1,692	9,43
	13,56	0,59	23,00
5. Belgien	12,00	0,845	14,20
	18,00	2,48	7,26
	16,00	3,716	4,31
	14,00	1,64	8,54
6. Connellsville	9,5	2,66	3,57
7. West-Virginia (Pittsburgh-Koks)	11,45	0,583	19,65
	12,29	0,592	20,76
	13,41	0,621	

Das Eisen in der Koksasche wirkt in auffallender Weise auf die Verschlackung der Asche ein und zwar bei garnicht sehr hoher Temperatur. Diese störende Schlackenbildung auf dem Rost erfolgt dadurch, daß das Eisen der Asche leicht mit den übrigen Aschenbestandteilen zu einem sehr leichtflüssigen Silikat zusammentritt.

Beim Soda-Ammoniak-Prozeß zur Gewinnung der Kohlensäure im Kalkofen ist der Einfluß des Eisens insofern bemerkbar, als bei zu hohem Eisengehalt eine Verglasung des Kalks eintritt.

Phosphor. Die hauptsächlichsten Träger des Phosphorgehaltes sind nach M. Carnot[1]) die Sporen und Pollenkörner, welche in den Anhäufungen zersetzter vegetabilischer Massen unter dem Mikroskop leicht wahrzunehmen sind. Die Gefäßkryptogamen, d. h. Farne, Schachtelhalme, Bärlappgewächse (Schuppen- und Siegelbäume) mit einigen Zapfenbäumen (Cordaites), welche die Hauptmasse der Karbonzeit zusammensetzen, enthalten sämtlich mehr oder weniger hohen Phosphorgehalt. Carnot versuchte eine Beziehung zwischen dem Phosphorgehalt der Kohle und der Natur der Pflanzen, aus denen sie entstanden, herzuleiten. Bei derselben Lagerstätte fand er keine bedeutenden Unterschiede, jedoch zeigten die Kohlen, welche eine große Anzahl Sporen aufwiesen, wie die Cannelkohle, sich am reichsten hinsichtlich des Phosphorgehaltes. Die gefundenen Mengen wechselten von 0,00572—0,06275 P in 100 Teilen, wähend als Mittelwert 0,02 anzusehen sein dürfte.

Auch Überbleibsel von Fischen können den Phosphor in einer Veränderungsform des Vivianits geliefert oder organische Säuren ihn aus Apatit gelöst und in der Kohle abgeschieden haben. Jedenfalls muß das Trikalziumphosphat der Kohlenasche zur Gruppe der später eingedrungenen Verunreinigungen der Kohle gezählt werden.

Bei der Untersuchung des „Big Seam", eines Flözes, welches einige Meilen westlich von Columbiana Ala. zutage ausgeht, fand Charles Catlett[2]), Staunton Va, eine harzähnliche Substanz, die in kleinen Adern und Nestern auftrat und als Evansit ($Al_6P_2O_{14}$ 18 H_2O) bestimmt wurde.

Eine von Gangart befreite kleine Probe 0,39 ergab nach Prof. John J. Porter von der Cincinati Universität folgende Zusammensetzung:

Glühverlust . . .	47,43 %
P_2O_5	10,33 %
Al	36,33 %

Außerdem waren Kieselsäure in Spuren und beträchtliche Mengen von Kalk und Magnesia zugegen. Prof. Porter hält die Substanz

[1]) Compt. rend. 99, 154.
[2]) Transactions of the Amer. Inst. of Min. Eng. 1912, S. 902.

für keine einheitliche, sondern für ein Gemisch verschiedener Aluminiumphosphate mit Kalk und Magnesia als Verunreinigung. Die kleine Substanzmenge gestattete keine verläßliche Bestimmung der anderen Bestandteile.

Jedenfalls aber dürfte hiernach zu beachten sein, daß der Phosphor in der Kohle als Aluminiumphosphat vorkommen kann, und daß jede Kohle, die einen hellen, harzähnlichen Anflug zeigt, als verhältnismäßig stark phosphorhaltig angesehen werden kann.

Auf dem Hüttenwerk Denain verglich man nach Rossigneux[1]) verschiedene Kohlen des dortigen Beckens bezüglich des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen und des Phosphorgehaltes, ohne aber zu irgendwelchem Ergebnis zu kommen. Zu Anzin wechselte der Gehalt an Phosphor bei verschiedenen Flözen im Verhältnis 1: 6, und die halbfetten Kohlen enthielten die Hälfte weniger Phosphor, als Fettkohlen. Im ganzen und großen ist der Phosphorgehalt sehr verschieden.

Bei westfälischem Koks schwankt der Phosphorgehalt zwischen mehreren Tausendsteln bis wenigen Hundertsteln, etwa 0,05 % P.

Unter 56 Analysen westfälischer Koks zeigten:

4	Proben	unter	0,01	% P
41	„	zwischen	0,01—0,02	% „
10	„	„	0,02—0,03	% „
1	„	über	0,03	% „

Annäherndes Mittel 0,016 % P.

Im besonderen stellt G. Ott[2]) folgende Phosphorgehalte bei Ruhrkoks fest:

Ruhrkoks (nach G. Ott).

Zeche	P	Zeche	P
Zollverein	0,013	Neumühl	0,030
Harpen	0,014	Germania.	0,032
Concordia	0,015	Consolidation	0,037
Fröhliche Morgensonne .	0,017	Holland	0,039
Holland	0,019	Courl	0,040
Centrum	0,020	Kaiser Friedrich . . .	0,042
Luise Tiefbau	0,022	Königin Elisabeth . .	0,047
Eintracht Tiefbau . . .	0,024	Prosper	0,047
Präsident	0,028		

Ähnlich wie der Eisengehalt nimmt auch der Gehalt an Phosphor im Ruhrgebiet gemeiniglich von der Fettkohle zur Magerkohle zu, wie aus nachstehender Übersicht hervorgeht:

[1]) l. c.
[2]) l. c.

Phosphor in westfälischem Koks.

	% P
a) Koks aus dem Gelsenkirchener Bezirk: (beste Fettkohle)	0,0145 0,0154 0,0185 0,0129
b) aus dem Langendreer Bezirk: (Eßkohle)	0,0110 0,0120 0,0125 0,018
c) aus den Bezirken Hoerde, Witten & Sprockhövel: (Eß- und Magerkohle)	0,0248 0,0210 0,0230

Der höhere P-Gehalt ad c) erklärt sich wahrscheinlich aus dem stärkeren Niederschlag von phosphorsaurem Eisen, welches in dem Kohlenflöz der untersten, dem meisten Druck ausgesetzten Flözetage sich abgesetzt hat.

Was Aachener Koks anbetrifft, so enthält Koks von

	% P
Eschweiler Bergw.-Verein (Anna)	0,0207
Vereinigungs-Gesellsch. (Maria), Hauptschacht .	0,0208
Vereinigungs-Gesellsch. (Maria), Schacht I . . .	0,0140

Oberschlesischer Koks zeigte einen Phosphorgehalt von 0,014 bis 0,018 %, südrussischer von 0,005—0,01 %. Belgischer Koks weist nach Grünewald bedeutend höhere Phosphorgehalte auf, die sogar den des westfälischen Koks übersteigen, wie nachstehende Übersicht ergibt:

Phosphor in belgischem Koks.

	% P	% P	% P
Koks von Lüttich	0,04	0,055	—
„ „ Fontaine l'évêque .	0,045	0,055	—
„ „ La Louvière . . .	0,035	0,04	0,05
„ „ Ghlin-lez-Mons . .	0,030	0,035	0,045

Amerikanischer Koks besitzt den höchsten Phosphorgehalt. Nach Fulton[1]) erreicht der Phosphorgehalt in Pittsburghkohle eine Höhe von 0,1248 % und in Kohle aus dem Washingtonbezirk sogar 0,1667 % entsprechend einem Phosphorgehalt von 0,2818 % im Koks.

Nachstehend eine Zusammenstellung des Phosphorgehaltes amerikanischer Koks:

---

[1]) Fulton, l. c.

Phosphor in amerikanischem Koks.[1])

Herkunft	% P	Herkunft	% P
Alabama	0,070	Maryland	0,028
„	0,051	Neu-Mexiko	0,035
„	0,038	„	0,100
Arkansas	0,033	„	0,095
„	0,029	Pennsylvania	0,024
Illinois	0,016	„	0,023
„	0,021	„	0,037
Indiana	0,042	„	0,037
„	0,030	„	0,054
Kentucky	0,044	„	0,058
Tennessee	0,083	Washington	0,058
„	0,047	„	0,048
„	0,097	„	0,112
„	0,039	„	0,119
„	0,068	„	0,1201
Washington	0,085	Kansas	0,040
Westvirginia	0,023	„	0,035
„	0,022	„	0,033
Kolorado	0,133	„	0,038
„	0,125	„	0,035
„	0,163	Kolorado	0,174
„	0,122	„	0,182
„	0,133	„	0,191
Washington	0,046	„	0,190
„	0,048		

Der P-Gehalt beim Connellsvilleflöz wechselt nach Fulton[2]) wie folgt, und zwar steigt er von unten nach oben an:

Unterbank		Mittelbank		Oberbank	
0,009	0,002	0,010	0,008	0,023	0,019
0,001	0,003	0,010	0,044	0,027	0,082
0,001	0,006	0,007	0,009	0,034	0,029
0,001	0,011	0,004	0,034	0,009	0,032
0,008	0,004	0,007	0,043	0,018	0,035
0,007	0,005	0,016	0,006	0,005	0,069
0,002	0,035	0,030	0,035	0,174	0,006
0,047		0,016		0,028	
Mittel 0,0094		0,0186		0,0393	

[1]) Zusammengestellt nach Bull. 336 und 5 des Bureau of Mines (1908 und 1910), sowie Bull. 368 der Geol. Survey, U. S. A. 1909.

[2]) Fulton, l. c.

Connellsvillekohle erhält bei der Verkokung daher auch je nach der Herkunft der Kohle einen verschieden hohen P-Gehalt im Koks:

Connellsville-Koksanalysen.

	C	Flüchtige Bestandteile	Asche	P	S
Aus Kohle von der Unterbank des Flözes . . .	91,09	1,36	7,55	0,010	0,558
Aus Kohle von der Mittelbank des Flözes . . .	88,78	3,08	8,14	0,016	0,690
Aus Kohle von der Oberbank des Flözes . . .	81,28	1,70	17,02	0,028	0,973

Koks aus Japan zeigt 0,02 % P, solcher aus China nachfolgende Gehalte:

Phosphor in chinesischem Koks.

Mangan-Shan	Honau	Hunau	Kaiping
0,03 %	0,07 %	0,01 %	0,05 %

Der Phosphor des Koks wird im Hochofen infolge der hohen Temperatur, und unter Einwirkung der vorhandenen Kieselsäure in seiner gesamten Menge vom Eisen aufgenommen. Infolgedessen wird von den Hüttenwerken viel Wert auf den Phosphorgehalt des Koks gelegt; insbesondere beim Erblasen von Bessemerroheisen und Hämatit.

Zur Darstellung des Hämatitguß z. B. für Stahlwerkskokillen ist natürlich ebenfalls ein niedriger Phosphorgehalt im Koks erforderlich, dagegen spielt bei anderen Gußwaren in den Eisengießereien selbst ein hoher Prozentsatz an Phosphor im Koks keine Rolle.

Kieselsäure. Die Kieselsäure stammt von dem mineralischen Bestandteil der Holzfaser, von zersetztem Feldspat und hauptsächlich von dem gewöhnlichen Begleiter der Kohle, dem Kohlenschiefer. Das Vorwiegen der Kieselsäure in der Kohlenasche, sowie der Umstand, daß die Alkalien darin als Kieselsäureverbindungen sich vorfinden, weisen darauf hin, daß die Substanz der Brandschiefer teilweise in die Kohlenmasse eingedrungen ist.

Beim Schmelzen der Rohsoda wirkt die Kieselsäure schädlich ein. Bei der bloßen Verfeuerung schließt hoher Kieselsäuregehalt eine Verschlackung auf dem Rost aus, während niedriger oder mittlerer Kieselsäuregehalt bei großen Mengen von Eisenoxyd und Kalk ein auffälliges Schlacken zur Folge hat.

Von großer Wichtigkeit sind die Beziehungen der Kieselsäure zur Festigkeit des Koks, da mit zunehmendem Gehalt an Kieselsäure die Härte des Koks abnimmt und umgekehrt.

Nachstehende Analysen zeigen nach Dürre[1]) den Kieselsäuregehalt verschiedener Koks aus gewaschenen Kokskohlen des Ruhrbeckens:

[1]) Dürre, Anlage und Betrieb der Eisenhütten.

Koks von	Asche %	mit SiO_2 %
Zeche Präsident	10,19	30,86
„ Carolinenglück	12,15	43,93
„ Centrum	10,93	38,56
„ „	12,65	41,48
„ Graf Schwerin	11,08	34,60
„ „	9,08	33,78
„ „	9,71	53,91
„ Westhausen	13,21	37,33
„ „	11,01	39,33

Nach Weeks Report enthält im Mittel:

Connellsvillekoks . . . . . . 44,64 % SiO_2 und
Big Muddy Koks . . . . . 47,00 % SiO_2.

H. Lierg[1]) nimmt an, daß der Aschengehalt (SiO_2) der Kohlen zum Teil von den organischen Substanzen der Pflanzen herrührt, aus denen die Kohlen sich gebildet haben und zwar in Form silizium-organischer Verbindungen. Infolge des Zustandes dieser feinsten Verteilung der Kieselsäure durch die ganze Kohlenmasse soll dann bei den hohen und anhaltenden Temperaturen im Koksofen die Reduktion der Kieselsäure zu Silizium vor sich gehen, wie aus nachstehenden Untersuchungen von H. Lierg sich ergibt:

Untersuchung von H. Lierg.

Koks	II Ruhrgebiet	III U. S. A.
C	93,32 %	87,52 %
H	0,83	0,63
hygr. H_2O	0,06	0,12
N	0,75	1,31
Asche	5,70	11,31
S	0,56	0,82
	101,22	101,71
Die Koksasche enthielt	2,04 SiO_2	4,94 SiO_2
(bezogen auf Koks)	2,60 Fe_2O_3	5,13 Fe_2O_3.

Die Kokszusammensetzung stellt sich rechnungsmäßig daher wie folgt:

C	93,32 %	87,52 %
H	0,83	0,63
hygr. H_2O	0,06	0,12
N	0,75	1,31
Fe	1,82	3,60
Si	0,39	0,16
Asche	2,27	5,84
S	0,56	0,82
	100,00	100,00

[1]) H. Lierg, l. c.

Die Gewichtszunahme von 1,22% ad II und 1,71 ad III des Koks bei der Berechnung der Verbrennungssumme seiner Bestandteile führt H. Lierg auf die Sauerstoffaufnahme des Si und des Fe zurück, indem er letzteres im Koks als metallisches Eisen oder gebunden als Ferrosilizium oder Schwefeleisen annimmt.

Die obigen Analysen zeigen, daß im Koksofen eine Reduktion der Silikate zu Silizium vor sich geht, daß also Koks nicht oxydiertes Silizium enthalten kann; nach H. Lierg liegt das Si möglicherweise elementar oder als Ferrosilizium vor.

Lierg führt dann auf das Vorhandensein von Silizid die Festigkeit des Koks und seine metallglänzende Farbe zurück.

Fr. Schreiber[1]) hat bei gleichartiger Untersuchung verschiedener metallglänzender fester Koksproben nicht dieselben Ergebnisse erzielt wie Lierg; es stellte sich im Gegenteil gemäß nachstehender Tabelle die Gesamtsumme stets unter 100 %, wobei die Differenz auf den im Koks vorhandenen Sauerstoff zurückzuführen ist.

Untersuchung von F. Schreiber.

	I Koks, hergestellt aus schwer backender Kohle bei sehr heißgehendem Ofengang[2])	II Koks[2])	III Koks[2])	IV[2]) Feste, silbergraue Graphitmasse aus pyrogen zersetzten Destillationsgasen, abgeschieden am Ofengewölbe einer Verkokungskammer
Asche . . .	8,94 %	8,87 %	11,10 %	0,36 %
C	85,60	86,90	84,64	94,53
H	0,31	0,66	0,79	0,16
N	0,89	0,94	0,68	0,49
S	0,95	0,65	0,90	1,25
O (als Rest)	2,31	1,98	1,89	3,21
	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %
Ges.-S nach Eschka .	1,39 %	1,99 %	1,23 %	

Allgemeine Schlüsse auf die Gegenwart von Silizid im Koks können daher nicht gezogen werden, am wenigsten aber bezüglich der metallglänzenden Farbe und Festigkeit des Koks, wenn es wohl auch nicht ausgeschlossen erscheint, daß dem Grade nach hierbei bei entsprechender Zusammensetzung der Koksasche durch im Koks vorhandenes nicht oxydiertes Silizium eine Beeinflussung stattfinden kann.

Auf die Möglichkeit der Bildung von Siliziumkarbid bei der Verkokung hat Prof. Donath bereits im Jahre 1894 in einem Aufsatze, betitelt: „Über neuere Ergebnisse der chemischen Forschung usw.",

[1]) Stahl und Eisen 1913, I, S. 409.

[2]) Jeweilig Mittel aus zwei fast gleichen Analysen.

hingewiesen und hierüber u. a. folgendes bemerkt[1]): „Für die metallurgische Chemie läßt sich die Existenz dieser neuen interessanten Verbindung (des Carborundums), die allerdings unsere Kenntnisse von dem Verhalten von Kohlenstoff zu Kieselsäure bei hohen Temperaturen, sowie dem Verhalten beider gegeneinander sehr erweitert, bisher nicht direkt verwerten; es wäre denn, daß man die ungewöhnliche Härte mancher Koks, mitunter über Glashärte, darauf zurückführen wollte, daß schon bei der Temperatur der Koksöfen aus Kieselsäure und Kohle unter gewissen Umständen amorphes Siliziumkarbid in geringen Mengen sich bilden könnte, welches die Ursache dieser Härte wäre.

Nach Lierg erscheint es bei der Schwerverbrennlichkeit des Carborundums[2]) unwahrscheinlich, daß das etwaige reduzierte Silizium an Kohlenstoff gebunden ist, es dürfte elementar oder als Ferrosilizium vorliegen, das ja ebenfalls sehr hart, aber leichter verbrennlich als Carborundum ist.

Verunreinigungen ohne größere Bedeutung. Außer Schwefel, Eisen, Phosphor und Kieselsäure zeigen sich in der Kohlen- und Koksasche noch weitere Verunreinigungen, und obwohl deren Menge so gering ist, daß sie in der Praxis vollständig unberücksichtigt werden können, wird es doch zweckmäßig sein, sie anzuführen.

Ruhrkohlenkoks enthält nach B. Platz[3]) Kupfer, und zwar zeigten 12 Monatsproben 0,017—0,046 %, im Durchschnitt 0,032 % Kupfer. Höhere Kupfergehalte als die erwähnten kommen nur selten vor, meistens bei ausnahmsweise schwefelkiesreichen Kohlen, deren Asche, mit Salzsäure befeuchtet, die Kupferreaktion zeigt. Da alles Kupfer, welches Möller und Brennmaterial enthalten, sich im Roheisen wiederfindet, so würde bei einem Verbrauch von 1 Tonne Koks auf 1 Tonne Roheisen und bei 10 % Asche im Koks der Kupfergehalt des Eisens um 0,004% erhöht werden. Ein nachteiliger Einfluß auf die Qualität des Eisens bleibt bei solchen geringen Mengen nicht zu befürchten.

Die blaue Flamme, welche beim Aufstreuen von Salz auf glühenden Koks erscheint, wurde von Smith[4]) der Salzsäure zugeschrieben; sie erwies sich jedoch später nach G. Salet[5]) als von einem geringen Kupfergehalt herrührend, der spektroskopisch nachgewiesen wurde beim Einführen einer Stahlnadel in die Bunsenflamme, nachdem jene in den

---

[1]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894; ferner siehe auch Donath, Zum Vorkommen des Siliziumkarbids in technischen Produkten. Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, Nr. 15.

[2]) Carborundum oder Siliziumkarbid SiC enthält 30% C; Dichte = 3,12; es wird bei Rotglut von Alkalikarbonaten angegriffen; auch Kalk oxydiert es bei genügend hoher Temperatur.

[3]) B. Platz, Stahl und Eisen 1886.

[4]) Smith, Chem. News **39**, 141.

[5]) G. Salet, Compt. rend. **110**, 280—283.

sauren Auszug der betreffenden Asche eingestellt war und mit Salzsäure ausgeglüht wurde[1]).

Ostrauer Koks zeigte in der Asche 0,05—0,08 % Cu. Daubrée fand in Kohle von New Castle Arsenik und Antimon, in Saarbrücker Kohle 0,003 % Arsenik und in einer Sorte Kohle von Villé (Bas-Rhin) neben Spuren von Antimon und Kupfer 0,0415 % Arsenik. Ebenso enthielt die Kohle von Nottinghamshire deutliche Spuren von Arsenik.

Dr. M. Gowan[2]) fand bei je 4 englischen Hütten- und Gaskokssorten folgende Arsenikgehalte:

Anzahl Teile Arsenik (As_2O_3) in 1 Million Teilen Koks	Hüttenkoks (Midland)	Gaskoks (Yorkshire)
5—10 Teile	2	—
10—20 „	1	—
20—30 „	1	—
30—40 „	—	1
über 40 „	—	3
Untersuchte Proben:	4	4

Verwendet man derart verunreinigten Koks beim Darren des Malzes zur Bierfabrikation, so besteht die Möglichkeit, daß Arsen in das Bier gelangen kann[3]).

Schinz[4]) fand in belgischer Koksasche 0,2 % Arsenik bei 26,91 % Gesamtaschengehalt und 0,81 % Arsenik bei 21,92 % Asche im Saarkoks.

Nach J. F. Smith[5]) enthielt Yorkshire Koks 0,015 % Selen.

Bleioxyd und Zinkoxyd sind ebenfalls häufig vorhanden, wie die weißen bis gelben Beschläge oberhalb der Koksofentüren, ja auch auf Koksstücken, beweisen.

Platz[6]) untersuchte zwei Arten von Flugstaub, die sich aus Koksofengasen in den damit geheizten Kesseln abgesetzt hatten. An den heißeren Teilen hatte sich gelber und an dem kälteren Teil weißer Staub abgelagert. Die Zusammensetzung war folgende:

---

[1]) Muck, Steinkohlenchemie.

[2]) Simmersbach-Anderson, Chemistry of coke, p. 123.

[3]) Im Jahre 1900 lernte man in England die Wichtigkeit des Arsengehaltes im Koks würdigen, als eine große Anzahl von Leuten in Manchester von einer Epidemie ergriffen wurden. Zwar ließ sich in diesem Falle das Arsen auf eine andere Quelle zurückführen, doch hatte man die Möglichkeit allgemein anerkannt, daß es aus dem beim Darrprozeß verwendeten Koks herrühren konnte.

[4]) Schinz, Dokumente betreffend den Hochofen. Berlin 1868.

[5]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1903, 28/II, p. 201.

[6]) Muck, Steinkohlenchemie, II. Auflage 1891.

Weiß		Gelb	
63,01 %	$ZnSO_4$	58,43 %	ZnO
11,23	$PbSO_4$	4,24	$PbSO_4$
4,82	Na_2SO_4	1,12	CaO
12,22	$Fe_2(SO_4)_3$	0,75	MgO
1,62	unlösl. Rückstand	8,40	Al_2O_3
		5,49	Fe_2O_3
		15,78	SiO_2
98,44 %		96,21 %	

In den Zügen eines mit Koksgasen geheizten Kessels zu Zankeroda hatte sich nach H. Schulze[1]) ein Absatz folgender Zusammensetzung gebildet:

Schwefelsaures Zink	58,41 %
„ Blei	20,86
„ Thallium	0,57
„ Kadmium	2,60
„ Eisen (oxyd) . .	2,24
Eisenoxyd	0,92
Schwefelsaures Kalzium	0,42
„ Lithium	0,72
„ Natrium	0,65
„ Kalium	2,08
Wasser	8,37
Unlöslicher Rückstand (Kohle, Mörtel)	2,50
	100,34 %

Sehr unangenehm kann auch der Chlorgehalt der Kokskohlen wirken, welche sowohl unlösliches Chlor enthalten können, das dann durch Auswaschen nicht vermindert wird, als auch stets vom Wasser der Wäsche herrührend NaCl. Kokskohle von Zeche Präsident (Bochum) enthielt 0,017 % Cl = 0,028 % NaCl.

Der Gehalt an Natronsalzen in den Kokskohlen zeigt große Verschiedenheit. So fand F. Schreiber[2]) in 1 kg Kohle (ungewaschen)

	I	II	III
NaCl . .	0,6928 g	0,2810 g	0,1404 g
Na_2SO_4 . .	0,4004	0,2744	0,1642
Sa.	1,0932 g	0,5554 g	0,3046 g

Durch den Waschprozeß wird, wie erwähnt, ein Teil der Salze ausgelaugt; z. B. ergab Kohle III nach dem Waschen in 1 kg

[1]) H. Schulze, Jahresbericht, Leist. d. chem. Techn. 1886.
[2]) F. Schreiber, Stahl und Eisen 1910, S. 1839.

NaCl	0,0905 g	Sa. 0,2084 g
Na_2SO_4	0,0413	
K_2SO_4	0,0766	
$MgSO_4$	0,1998	
$CaSO_4$	0,4540	
CaO	0,0386	
Sa. wasserlöslicher Salze	0,9008 g	

Das Wasser der in den Koksofen mit 12 % Feuchtigkeit eingesetzten Kohlen enthielt nach Schreiber folgende in Wasser löslichen Salze:

In 1 Liter	I	II
NaCl	0,1919 g	0,0292 g
Na_2SO_4	1,2364	0,2795
$MgSO_4$	0,4732	0,2602
$CaSO_4$	0,2837	0,3884
$Ca(CO_3H)_2$	0,4227	0,2457

Natronsalze in der Menge wie I zerstören die Koksofensteine innerhalb dreier Jahre.

Im Koksofen entweicht ein Teil des Chlors mit dem Gas, und zwar entsteht die Hauptmenge während der stärksten Gasentwicklung; mit zunehmender Garungszeit nimmt der Chlorgehalt des Gases ab. Ein Teil des Chlors findet sich ferner im Teer, der stets Chlorammonium aufweist. Die in die Koksasche übergehenden Alkalichloride sind nun zwar bei der Roheisen- und Gußeisenerzeugung ohne direkten Einfluß, aber sie können die Lebensdauer des Ofenmauerwerks wesentlich beeinflussen. Bei der in den Öfen herrschenden Temperatur zersetzen sich die Chloride und bilden mit dem Mauerwerk sehr leicht schmelzbare Verbindungen, die die feuerfesten Steine mehr oder weniger rasch abnutzen[1]).

Schwefel. Der Schwefel der Steinkohlen findet seinen Ursprung zum Teil in dem hohen Schwefelgehalt der Steinkohlenpflanzen. Dieulafait[2]) fand durch Untersuchung überlebender Spezien der Familien der Steinkohlenpflanzen, besonders der Equisetazeen, in denselben einen bedeutend höheren Schwefelgehalt, als die jetzt lebenden Pflanzen aufweisen.

[1]) Nach Kenneth Seaver (The Iron Age 1910, April 28, p. 1001) bilden die Alkalien des Koks im Hochofen durch die Einwirkung des Stickstoffs der Luft auf glühenden Koks Zyanide, die sich beim Aufsteigen im Ofen in Karbonate umsetzen und dann mit dem Ofenmauerwerk in Wechselwirkung treten unter Bildung leichtflüssiger Silikate.

[2]) Compt. rend. 1885; Engineering and Mining Journal T. 41, p. 264; Berg- und Hüttenm. Ztg 1886, S. 276.

In hohem Maße kann der Schwefel ferner von Schwefelkies herstammen, der in die Steinkohle nach ihrer Ablagerung eingedrungen ist.

Die Grundwasser des Karbons enthalten gelöste Sulfatsalze von Natrium, Kalzium, Magnesium und Eisen[1]). Diese Wasser waren in beständiger Unruhe, stiegen und sanken infolge verschiedener Einflüsse, z. B. Barometerstand, Gezeiten, Erdbeben usw. In ihrem Auf- und Niedersteigen durchdrangen sie die Kohlenflöze und fanden hier chemische Kräfte vor, welche ihre ursprünglichen Salze in andere Verbindungen überzuführen trachteten. Reine Kohle enthält einen hohen Prozentsatz von Kohlenstoff, der unter gewissen Umständen eines der stärksten Reduktionsmittel ist. Er hat Neigung, bei Gegenwart sauerstoffhaltiger Körper diesen ihren Sauerstoff zu entziehen und sich selbst damit zu sättigen, wobei er den Rest der Verbindung sich selbst überläßt, der dann andere Verbindungen eingeht, die von den gerade vorhandenen Einflüssen abhängen.

Solche Umsetzungen sind möglich und können im Laboratorium nachgemacht werden, allerdings unter veränderten Bedingungen bei hoher Temperatur in kurzen Zeiträumen. Die Veraussetzung muß dabei gemacht werden, daß Reaktionen, die bei hoher Temperatur in kurzer Zeit zu Ende kommen, ebenso vor sich gehen können in langer Zeit bei niedriger Temperatur.

Diese chemischen Umsetzungen gingen allmählich und wahrscheinlich mit Komplikationen vor sich, so daß man mit einer chemischen Formel die Vorgänge nicht kennzeichnen kann. Auf das Endresultat jedoch kann ohne weiteres geschlossen werden für den Fall, daß Eisensulfat im Wasser in Berührung mit Kohle kam. Kohle und Eisen wird vielleicht übergehen in Kohlendioxyd und Eisensulfid, entweder in Pyrit oder ein diesem nahestehendes Sulfid. Das Kalziumsulfat würde Sauerstoff unter Kohlensäurebildung an die Kohle abgeben, unter Zurücklassung einer unbeständigen Sulfidverbindung, in welcher Eisenverbindungen leicht den Schwefel angreifen können, wobei dann Kalziumoxyd übrig bleibt, welches unter Kohlensäurebindung beständiges Kalziumkarbonat bildet. Eine ähnliche Reaktion würde mit dem Magnesiumsulfat vor sich gehen. Das Natriumsulfat würde ebenso seines Sauerstoffes durch die Kohle und seines Schwefels durch das Eisen verlustig gehen und mit Kohlensäure Soda bilden, welche wegen der Leichtlöslichkeit ungehindert versickern würde. Die kohlensauren Salze des Wassers würden ohne Veränderung oder Reduzierung fortgehen.

Die durch diese Reduktion gebildeten, unlöslichen und festen Salze würden hauptsächlich bestehen aus Pyrit, Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat. Während dieser Vorgänge würde aller Schwefel

[1]) Vgl. Fr. Haas, West Virginia Geol. Survey, 1911, Bd. II, S. 325.

von dem Eisen in Form von Sulfaten und Sulfiden gebunden werden. Nach dem Gesetze der Kristallisation würden sich die Sulfide um einen Kristallisationskern sammeln und so allmählich pyritische Einschlüsse in den Spalten der Kohle oder endlich gar die Pyritknollen bilden. Das lösliche Eisensalz, welches diese Konzentrierung möglich machte, war wahrscheinlich Ferrosulfat; wegen seiner Unbeständigkeit wird es in den Kohlenflözen nicht kristallisiert gefunden.

Am wenigsten enthält die Kohle den Schwefel in Form von schwefelsauren Salzen, von denen bisher nur geringe Mengen vorgefunden wurden, und zwar meist in etwas verwitterter Kohle. Kalziumsulfat ist in allen Kohlenaschen allerdings vorhanden, aber das Vorkommen wird erklärt durch die Absorption der SO_2-Dämpfe der Pyrite durch das Kalziumoxyd während der Veraschung.

Der Schwefel tritt in dreierlei Form in der Kohle auf, und zwar:

1. als Schwefelkies, ferner
2. als Sulfat (Gips) und
3. als organischer, d. h. an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gebundener Schwefel.

Die Anwesenheit von organischem Schwefel in der Kohle[1]) hat man noch bis vor wenig Jahren bezweifelt[2]), obwohl bereits Percy in seinem Buch „Fuel" S. 344 darauf hinwies, daß in einigen Kohlenarten Schwefel in organischer Bindung vorhanden sein müsse und ebenso Wormley[3]) und W. Wallace[4]) und vor allem F. Muck[5]) den analytischen Beweis hierfür erbrachten.

Die nachfolgende Tabelle zeigt nach Dr. W. Wallace den Gesamtschwefel einiger schottischer Kohlen, sowie den als FeS_2 gebundenen Teil, wobei angenommen ist, daß alles Eisen als Pyrit gebunden ist.

Untersuchungen von W. Wallace.

Herkunft der Kohle	Ges. S %	S als Pyrit %	Differenz %
Ell coal (Lanarkshire)	0,91	0,11	0,80
Main coal	0,60	0,42	0,18
Splint coal	0,46	0,14	0,32
Pyotshan coal	0,68	0,17	0,51
Soft coal (Fife)	0,93	0,49	0,44

Muck setzte chemisch reines Eisenoxyd einer gepulverten Kohle mit 67,72% Koksausbeute, 2,48% Asche und 0,92% S zu; die Kohlenasche enthielt:

[1]) Der S-Gehalt der Braunkohlen, der sich vielfach auf 3 und mehr Prozent stellt, findet sich ebenfalls vorwiegend in organischer Form.

[2]) Otto Lueger, Lexikon der gesamten Technik, Bd. II, S. 679.

[3]) Report of the Ohio Geological Survey 1870, p. 412.

[4]) Chem. News 1880, 41, p. 201.

[5]) Muck, Stahl und Eisen 1886, II, S. 471.

SiO_2	46,53
Al_2O_3	42,90
Fe_2O_3.	9,70 = 6,28 Fe
CaO	0,0
MgO	0,0

(Alkalien, Schwefelsäure und Phosphorsäure n. b.)

Der Eisengehalt der Kohle berechnet sich zu 0,1557%, denen eine Schwefelbindung (zu FeS_2) von 0,1771 S entsprechen würde. Da die Kohle keine Sulfate enthielt, müssen 0,7429% organischer S vorhanden sein. Der Tiegelkoks enthielt 0,86% S und hätte, wenn kein organischer S vorhanden wäre, bei dem obigen Koksausbringen 1,358% aufweisen müssen.

Bei 3% Fe_2O_3 Zusatz zur Kohle enthielt der Koks 0,962 S und bei 11% Fe_2O_3 Zusatz 1,2% S.

Der S muß also in der Kohle in organischer Form z. T. vorhanden sein.

Bei der Aufbereitung der Kokskohle in zerkleinertem Zustande wird die Kohle wegen des geringen spezifischen Gewichtes von dem schwereren Schwefelkies abgeschwemmt; eine nicht unbedeutende Menge Schwefelkies bleibt aber stets in der Kohle zurück.

Der in der Steinkohle vorhandene Schwefelkies wird im Koksofen infolge der hohen Temperatur und der immerhin langen Chargendauer zersetzt, wobei nach der Gleichung $2\,FeS_2 = Fe_2S_3 + S$ ein Viertel des Schwefelgehaltes entweichen würde. Bei einem Koksausbringen von 75% von einer Kohle mit 1,5% Schwefel würde demnach der Koks $\frac{1{,}5 \cdot 0{,}75}{0{,}75} = 1{,}5\%$ S, d. h. ebensoviel Schwefel enthalten wie die Kohle. Stellt sich die Koksausbeute, der Nenner 0,75, niedriger, so würde der Schwefelgehalt des Koks größer werden als der in der Steinkohle, z. B. bei 70% Ausbringen $\frac{1{,}5 \cdot 0{,}75}{0{,}70} = 1{,}6\%$ Schwefel. Verringert sich hingegen der Zähler 0,75, d. h. geht die Entschweflung beim Glühen des Schwefelkieses etwa nach der Gleichung $7\,FeS_2 = Fe_7S_8 + 6\,S$ oder nach der Formel $FeS_2 = FeS + S$ vor sich, so würde das eine Erniedrigung des Schwefelgehaltes im Koks nach sich ziehen, z. B. würde im letzteren Falle der Schwefel des Koks nur $\frac{1{,}5 \cdot 0{,}5}{0{,}75} = 1{,}0\%$ betragen. Je höher die Koksausbeute, desto mehr Schwefel wird also bei der Zersetzung des Schwefelkieses unter sonst gleichen Verhältnissen frei.

Sulfate, welche die Steinkohlenasche aufweist, werden meistens während des Verkokungsprozesses reduziert, namentlich $CaSO_4$ zu CaS. Von dem organisch gebundenen Schwefel wird ferner ein mehr oder minder großer Teil frei, der ebenso wie der bei der Schwefelkies-

zersetzung frei gewordene Schwefel, sich insgesamt verflüchtigen könnte, wenn dabei nicht die Beziehungen zur chemischen Zusammensetzung der Steinkohlenasche in Frage kämen.

Die Asche der Steinkohle enthält als Eisenverbindungen Eisenoxyde, Eisenkarbonat und Eisensilikat und ferner Kalzium- und Magnesiumverbindungen. Die Eisenverbindungen werden im Koksofen schon bei geringer Temperatur durch Kohlenstoffverbindungen zu metallischem Eisen reduziert, welches dann infolge seiner starken Verwandtschaft zum Schwefel auf den frei gewordenen S einwirkt und ihn in FeS überführt. Je mehr Eisenoxyde usw. die Steinkohle besitzt, desto mehr freier Schwefel kann natürlich gebunden werden. Ähnlichen Einfluß zeigen Kalk und Magnesia, indem sie mit den aus freiem Schwefel entstandenen schwefelhaltigen Kohlenstoffverbindungen Sulfide bilden, z. B. erzeugt Kalk mit Schwefelkohlenstoff Schwefelkalzium nach der Gleichung $2\,CaO + CS_2 = 2\,CaS + CO_2$. Wenn also auch im Koksofen bedeutende Schwefelmengen frei geworden sind, also die Möglichkeit zur Erlangung eines schwefelarmen Koks gegeben ist, so wird doch der Schwefelgehalt sich sehr hoch im Koks stellen, sofern die Steinkohlenasche große Mengen von Kalzium-, Magnesium- und Eisenverbindungen aufweist. Aus demselben Grunde erklärt es sich auch, weshalb man aus einer schwefelarmen Steinkohle nicht immer einen schwefelarmen Koks erhält, vielmehr sogar der Fall eintreten kann, daß der resultierende Koks mehr Schwefel zeigen wird als die Kohle, trotzdem auch beim Löschen des frisch gezogenen, glühenden Kokskuchens mit Wasser noch eine weitere Entschwefelung eintritt dadurch, daß ein Teil des Sulfidschwefels als Schwefelwasserstoff entfernt wird.

Der Beweis für die Behauptung, daß ein höherer Schwefelgehalt im Koks als in der Steinkohle nicht zu den Unmöglichkeiten gehört, ergibt sich aus der nachfolgenden Analysentafel, welche C. von John, Vorstand des chemischen Laboratoriums der k. k. geologischen Reichsanstalt, veröffentlichte[1]). Bei den Versuchen Nr. 2, 3, 4, 5 und 7 zeigt der Koks jeweilig mehr Schwefel als die zugehörige Kohle; im allgemeinen verlieren die Kohlen der Karbonformation im Koksofen weniger Schwefel als die jüngeren Kohlen, von denen die verschiedenen Braunkohlen am meisten verflüchtigen. Hierbei bleibt jedoch zu berücksichtigen, daß von John in den untersuchten Kohlen Schwefelkies direkt als solchen nicht nachweisen konnte, sondern der Schwefel in den meisten Fällen, insbesondere bei den jüngeren Kohlen, in organischer Bindung vorhanden war.

[1]) C. v. John, Über die Schwefelmengen, die beim Verkoken von Kohlen im Koks zurückbleiben, sowie jene Mengen, welche bei diesem Prozesse entweichen. Nr. 6 der Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Oskar Simmersbach, Über den Schwefelgehalt des Koks. Stahl und Eisen 1898, Nr. 1.

Tabelle I.

Nr. des Versuchs	Fundort der Kohle	Wasser %	Asche %	Wärmeeinheiten in der Bombe best.	Gesamtschwefel %	S in der Asche %	Verbrennlicher (schädlicher) S %	Koksausbringen aus 100 Tl. Kohle %	Asche im Koks %	Gesamtschwefel im Koks %	S in Koksasche %	Verbrennlicher (schädl.) S i. Koks %	Gesamtschwefel im Koks aus 100 Tl. Kohle %	S in der Asche im Koks von 100 Tl. Kohle %	Verbrennlicher (schädl.) S i. Koks v. 100 Tl. Kohle %	Prozentsatz des verbrennl. S, der im Koks zurückbleibt %	Prozentsatz des verbrennl. S, der beim Verkokungsprozeß entweicht %
1	Englische Kohle	0,90	4,80	7613	1,17	0,12	1,05	84,31	7,49	1,07	0,11	0,96	0,90	0,09	0,81	77,14	22,86
2	Kladnoer „	7,40	8,45	6162	0,53	0,02	0,51	61,00	15,45	0,60	0,02	0,58	0,36	0,01	0,35	68,63	31,37
3	Ostrauer Gruben	1,85	4,04	6509	0,85	0,03	0,82	64,82	7,62	0,92	0,07	0,85	0,60	0,05	0,55	67,07	32,93
4	Nürschan (Zieglerschacht).	8,45	10,45	5352	1,06	0,04	1,02	57,60	18,78	1,18	0,04	1,14	0,68	0,02	0,66	64,71	35,29
5	Tremosna (gew. Kohle) .	14,70	4,45	5658	0,76	0,01	0,75	58,80	7,59	0,83	0,01	0,82	0,49	0,01	0,48	64,00	36,00
6	Rossitz, Segen Gottes . .	0,65	3,80	6831	4,00	0,10	3,90	73,76	5,93	3,37	0,12	3,25	2,48	0,09	2,39	61,31	38,69
7	Widenstein, Segengrube .	2,20	3,35	6624	0,98	0,24	0,74	63,20	3,89	1,00	0,31	0,69	0,63	0,19	0,44	59,46	40,54
8	Rossitz, aschenreiche Kohle	0,60	16,25	6026	4,14	0,90	3,24	73,56	25,49	3,96	1,37	2,59	2,91	1,01	1,90	58,64	41,36
9	Ostrau, Gräfl. Wilczeksche Gruben	1,95	6,22	6486	0,84	0,27	0,57	65,22	9,28	0,79	0,29	0,50	0,52	0,19	0,33	57,89	41,11
10	Lupeny (Szilthal)	1,80	6,70	6314	4,66	0,49	4,17	71,40	11,85	3,90	0,64	3,26	2,79	0,46	2,33	55,88	44,12
11	Krapina	15,10	12,55	4830	7,86	0,79	7,07	53,79	22,18	7,25	1,15	6,10	3,90	0,61	3,28	46,39	53,61
12	Tokod (bei Gran)	13,81	5,10	4802	7,63	0,50	7,13	51,36	11,03	6,40	0,92	5,48	3,28	0,47	2,81	39,41	60,59
13	Torf v. Radostin b. D.-Brod	14,50	1,45	3982	0,19	0,04	0,15	30,30	4,73	0,26	0,11	0,15	0,08	0,03	0,05	33,33	66,67
14	Rumänische Braunkohle .	25,90	14,30	3025	3,14	1,49	1,65	39,22	36,75	3,85	2,53	1,32	1,51	0,99	0,52	31,52	68,48

Der Koks enthält nach vorstehendem den Schwefel außer in Verbindung mit Eisen, Kalk und Magnesia auch noch in organischer Form. Letztere muß man sich in ähnlicher Weise vorstellen, wie die Bindung des sogenannten Kohlenstickstoffs im Koks. Die Annahme von dem Vorhandensein okkludierten Schwefels würde nicht statthaft sein, da freier Schwefel bislang sich nicht nachweisen ließ. Die verschiedenartige Menge des organischen Schwefels in der Kohle erklärt sich mit Rücksicht auf die verschiedenen Lebensbedingungen der Pflanzen, welche bei der Bildung der Kohle mitwirkten, indem der zu ihrer Ernährung dienende Boden ebenfalls verschieden große Mengen organischer Schwefelverbindungen aufzuweisen hat[1]).

Gemeiniglich nimmt man so viel des Gesamtschwefels als Zweifachschwefeleisen (Pyrit) in der Kohle an, daß alles in der Asche bestimmbare Eisen als Zweifachschwefeleisen gebunden ist. Diesen Schwefel nennt man anorganischen Schwefel. Die Differenz gegen den Gesamtschwefel ergibt dann den organischen Schwefel. Manche Analytiker halten sogar im Koks noch die Anwesenheit von Zweifachschwefeleisen für möglich, wenn auch die Mehrzahl wohl das Eisen im Koks als Schwefeleisen voraussetzt, was richtiger, aber nicht völlig richtig ist, wie sich aus den folgenden Untersuchungen des Verfassers ergibt, bei denen westfälische Kohle, die bei 2—8 mm Korngröße ein spezifisches Gewicht von 1,317 aufwies, mit einer Chlorkalziumlösung vom spezifischen Gewicht 1,354 behandelt und gemäß Tabelle II, 1, 2 untersucht wurde.

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Gewichtsprozente bezogen auf trockene Kohle								Gewichtsprozente bezogen auf trockenen Koks				
Nr. der Fraktion	Spez. Gew. der $CaCl_2$-Lösung	Spez. Gew. der untersinkenden Kohle	Asche	Eisen	Anorgan. S als FeS_2 gebunden	Organ. S	Ges. S	Koksausbeute	Asche	Eisen	Anorgan. S als FeS gebunden	Organ. S	Ges. S
Rohkohle		1,317	6,58	1,037	1,191	—0,023	1,168	78,83	7,99	1,358	0,778	0,176	0,954
1	1,354	1,690	34,38	5,075	5,828	—3,588	2,240	83,44	41,05	6,502	3,733	—1,723	2,010
2	1,334	1,370	8,02	1,497	1,719	—0,353	1,366	79,66	10,46	2,154	1,237	—0,050	1,187
3	1,314	1,357	4,52	0,948	1,089	+0,216	1,305	78,68	6,02	1,279	0,734	+0,371	1,105
4	1,304	1,335	3,54	0,652	0,749	+0,369	1,118	78,31	4,72	0,896	0,514	0,441	0,955
5	1,294	1,313	2,08	0,434	0,498	0,472	0,970	78,10	2,75	0,576	0,330	0,483	0,813
6	1,284	1,293	1,24	0,295	0,339	0,563	0,902	77,76	1,63	0,427	0,246	0,545	0,791
7	1,274	1,281	0,74	0,233	0,268	0,614	0,887	77,58	1,10	0,352	0,202	0,505	0,707
8	1,264	1,274	0,50	0,119	0,137	0,701	0,838	75,78	0,68	0,194	0,112	0,587	0,699

Schon wenn man in der nichtfraktionierten Kohle alles Eisen als Zweifachschwefeleisen annehmen will, findet man, daß die dazu nötige

[1]) Schaefer, Preuß. Zeitschr. 1910, S. 282.

Schwefelmenge — Spalte 5, Tabelle II — mit 1,191% die überhaupt vorhandene Schwefelmenge um 0,023% übersteigt. Es könnte demnach in dieser Kohle überhaupt kein organischer Schwefel vorhanden sein. Verkokt man diese Kohle, und nimmt man im Koks den anorganischen Schwefel als Schwefeleisen an, so erhält man Schwefel im Überschuß und deshalb 0,117% als „organischen Schwefel", obwohl 35,62 %des in der Kohle gefundenen Gesamtschwefels durch den Verkokungsprozeß verflüchtigt sind — Tabelle II, Spalte 4 und 7. Fraktion 1, welche viel Gangart und viel Asche aufweist, in der man deshalb von vornherein viel anorganischen Schwefel annehmen darf, zeigt zwar eine hohe Zahl für Gesamtschwefel, aber dieser Schwefel reicht nicht einmal aus, auch nur die Hälfte des Eisens als Zweifachschwefeleisen zu binden. Zum Binden der 5,075% Eisen sind 5,823% Schwefel erforderlich, vorhanden ist nicht einmal die Hälfte: 2,240%, so daß 3,588% fehlen und wieder kein „organischer Schwefel" zugegen sein kann. Durch den Verkokungsprozeß wird nun ein absolut großer, aber prozentualiter kleiner Teil Schwefel ausgetrieben. Die im Koks zurückgebliebenen 1,678% genügen eben, um die Hälfte des vorhandenen Eisens als Schwefeleisen zu binden. Es hätte also auch dieser Koks keinen organischen Schwefel.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Fraktion 3. Bei den weiteren Fraktionen 4—8 gibt diese Berechnungsart anscheinend brauchbare Zahlen. Man erhält bei der Kohle mit den fallenden Asche- und Eisengehalt abnehmende Gehalte an anorganischem und steigende Gehalte an organischem Schwefel. Aber schon beim Koks sieht es anders aus. Die Gehalte an Gesamtschwefel nehmen ab, aber die Reihe des zunehmenden organischen Schwefels zeigt bei Fraktion 7 eine Störung, indem diese weniger organischen Schwefel hat als 6, und der Unterschied zwischen 6 und 8 stellt sich auch reichlich klein. Gleichzeitig liegt bei Fraktion 7 das Maximum im „flüchtigen Schwefel", also in dem durch den Verkokungsprozeß ausgetriebenen Schwefel. Die Zahlen für „flüchtigen Schwefel" weisen mit keiner Reihe irgendwelche Gesetzmäßigkeit auf. Selbst die Fraktionen, deren Kohlesubstanz ähnlich zusammengesetzt zu sein schien, Fraktion 3—7 — s. Tabelle III, S. 170 —, zeigen kein gleiches oder ähnliches Verhalten.

Aus alledem geht hervor, daß die bisher übliche Berechnungsart des sogenannten anorganischen und organischen Schwefels keine brauchbaren Resultate ergibt, und wenn man bisher dies nicht beachtete, so lag das wohl daran, daß Schwefelbestimmungen und eine Verteilung von Schwefel auf anorganischen, organischen und Sulfatschwefel ausschließlich vom Koks gemacht wurden, wo der Fehler nicht besonders in die Erscheinung tritt. Von Kohlen, bei denen der Fehler vielleicht auffiele, von Waschbergen, wo der Fehler der Methode sicher aufgefunden werden müßte, werden selten oder nie Bestimmungen

Tabelle III.

Koks auf angewandte trockene Kohle umgerechnet.

Fraktion	Asche im Koks gefunden und umgerechnet	Eisen im Koks gefunden und umgerechnet	Anorgan. Schwefel berechnet als FeS	Organ. Schwefel	Gesamt-Schwefel	Flüchtiger Schwefel gleich Differenz v. Ges.-S in Kohle und Koks	Flüchtiger Schwefel in % des ursprünglich vorhandenen
Rohkohle	6,30	1,105	0,635	0,117	0,752	0,416	35,62
1	34,25	5,425	3,115	—1,437	1,678	0,562	25,02
2	8,33	1,716	0,985	—0,039	0,946	0,420	30,75
3	4,74	1,006	0,578	0,291	0,869	0,436	33,41
4	3,70	0,702	0,403	0,345	0,748	0,370	33,10
5	2,15	0,450	0,258	0,377	0,635	0,335	34,54
6	1,27	0,332	0,191	0,427	0,618	0,284	31,49
7	0,85	0,273	0,157	0,392	0,549	0,338	38,11
8	0,52	0,147	0,084	0,446	0,530	0,308	36,75

gemacht. Eine weitere Tatsache, die die Berechnung des anorganischen Schwefels aus dem Eisengehalt hinfällig gemacht, ersieht man aus Zahlentafel IV.

Tabelle IV.

Fraktion	Fe in der Kohle %	Fe im Koks % umgerechnet auf Kohle	Differenz	Überschuß im Koks in % des Fe der Kohle
Rohkohle	1,037	1,105	0,068	6,56
1	5,075	5,425	0,350	6,89
2	1,497	1,716	0,219	14,63
3	0,948	1,006	0,058	6,12
4	0,652	0,702	0,050	7,12
5	0,434	0,450	0,016	3,69
6	0,295	0,332	0,037	12,54
7	0,233	0,273	0,040	17,17
8	0,119	0,147	0,028	23,53

Vergleicht man die Zahlen für Eisen in der Kohle und in dem daraus gewonenen Koks, so müßten diese Zahlen, welche aus den Analysenzahlen der Tabelle II mit Hilfe der Koksausbeute auf die gleiche Basis „angewendete Kohle“ umgerechnet sind, gleich sein. Die Zahlen für Eisen im Koks stellen sich nun aber bedeutend höher als die für Eisen in der zugehörigen Kohle.

Der Eisenüberschuß zeigt gemäß Zahlentafel IV in den leichteren Fraktionen die Tendenz, mit fallendem Eisengehalt, also bei Überschuß an Kohlenstoff, zu steigen. Es scheint, als ob beim Verbrennen der Kohle flüchtige Eisenverbindungen entstehen — vielleicht Eisenkarbonyl —,

welche sich beim Verbrennen von Koks nicht mehr oder doch in weit geringerem Maße bilden. Vermutlich werden durch den Verkokungsprozeß die in der Kohle vorhandenen, dieser Bildung fähigen Eisenverbindungen in Eisensilikate übergeführt oder auf andere Weise zersetzt, so daß beim Verbrennen des Koks keine flüchtigen Eisenverbindungen in verhältnismäßig größerer Menge auftreten können.

Daß eine Bildung von Eisenkarbonyl oder ähnlichen Verbindungen im Koksofen tatsächlich stattfindet, geht daraus hervor, daß bei Koksofensteinen sich der anfänglich gleichmäßig verteilte Eisengehalt nach längerer Betriebsdauer verändert und z. B. nach der Heizwandseite zu erheblich anwachsen kann[1]). Eine derartige Wanderung des Eisens läßt sich nur dadurch erklären, daß flüchtige Eisenverbindungen den Gasdruckverhältnissen des Ofens entsprechend durch die Poren der Schamotte von der Kammerseite nach der Heizraumseite gewandert sind, wo sie verbrannten und ihr Eisen zurückließen. Bei größerem, aber zur schnellen Verbrennung nicht völlig ausreichendem Luftzutritt, wie es bei der Veraschung der Kohleproben in der Gasmuffel der Fall ist, kann sich daher Eisenkarbonyl in größerem Maßstabe sehr wohl bilden.

Diese Tatsache dürfte an sich genügen, die Berechnungsart des anorganischen und organischen Schwefels umzustoßen.

Allgemein gültige Beziehungen zwischen dem Schwefelgehalt der Steinkohle und dem des Koks haben sich, abgesehen von dem bereits erwähnten Einfluß der Aschenzusammensetzung, nicht feststellen lassen. Untersuchungen mit westfälischer Kohle bei viel und bei wenig flüchtigen Bestandteilen ergaben nachstehendes Ergebnis[2]).

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %
Koks:									
Asche	11,00	7,75	7,60	8,15	8,10	8,92	8,52	9,54	10,62
Gesamtschwefel . .	1,25	1,13	1,09	1,20	1,33	0,95	1,18	1,17	1,42
Kokskohle:									
Flücht. Bestandteile	17,80	18,30	18,40	18,40	19,50	21,90	23,00	23,40	25,80
Asche	8,52	6,35	6,12	6,72	7,00	6,36	7,74	6,72	6,78
Gesamtschwefel . .	1,44	1,23	1,17	1,38	1,78	1,32	1,20	1,23	1,61
Gebund. Schwefel .	1,18	0,92	0,955	1,13	1,43	1,03	0,93	0,94	1,20
Flücht. Schwefel . .	0,26	0,31	0,215	0,25	0,35	0,29	0,27	0,29	0,41
Vom Gesamtschwefel sind flüchtig . .	18,00	25,20	18,50	22,20	19,70	22,00	22,50	23,50	25,50

[1]) Vgl. Fr. Schreiber, Stahl und Eisen, und Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen. 1913, Nr. 51.

[2]) Oskar Simmersbach, Neuere Untersuchungen über den Schwefelgehalt in Kohle und Koks. Stahl und Eisen 1913, Nr. 49 und 50.

In einzelnen Kohlenrevieren scheinen jedoch bestimmte Beziehungen zwischen dem während der Verkokung sich verflüchtigenden Schwefel und dem Eisengehalt vorzuliegen, wie z. B. in Westvirginia, woselbst Frank Haas[1]) trotz verschieden hohen Eisen- und Schwefelgehaltes stets dieselbe prozentuale Schwefelverflüchtigung während der Verkokung feststellte und stets im Koks fast dieselbe Menge FeS fand, wie die folgende Übersicht erkennen läßt.

Kohlenanalysen.

Nr.	Feuchtigkeit %	Flücht. Bestandteile %	Kohlenstoff %	Asche %	Ges.-Schwefel %	Während der Verkokung verfl. Schwefel %	Eisen %	FeS %
1	1,94	34,68	57,66	5,72	0,80	43,76	0,452	0,565
2	1,76	35,06	56,54	6,64	1,63	43,55	0,922	0,566
3	1,58	35,56	55,44	7,42	2,03	43,35	1,070	0,527
4	1,32	37,06	54,40	7,22	2,49	43,78	1,307	0,525
5	1,52	37,80	54,26	6,42	2,52	54,63	1,239	1,495
6	1,72	38,34	53,90	6,04	2,56	48,82	1,142	0,446
7	1,28	38,12	52,46	8,14	3,14	46,49	1,569	0,499
8	1,45	38,91	52,42	7,22	3,26	41,72	1,788	0,548
9	1,21	39,78	51,90	7,11	3,54	44,63	1,948	0,550
10	1,40	39,30	51,80	7,50	3,68	46,47	1,849	0,503

Die Asche der obigen Kohle hatte die nachstehende Zusammensetzung:

Aschenanalysen.

Nr.	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	P_2O_5 %	CaO %	MgO %	Na_2O %	K_2O %	SO_3 %	Summa %
1	44,15	28,02	11,29	1,24	7,02	1,32	1,19	1,23	4,57	100,03
2	37,47	22,69	19,89	0,34	8,92	1,22	1,13	0,63	8,23	100,52
3	36,30	20,58	20,61	0,29	9,09	1,60	2,17	0,92	8,50	100,06
4	34,68	19,96	25,86	0,42	8,37	1,06	1,99	1,27	6,40	100,01
5	36,50	23,35	27,58	0,33	4,91	0,98	1,44	1,03	3,92	100,04
6	33,62	22,67	27,10	0,50	7,29	1,04	1,11	0,89	6,35	100,58
7	27,10	17,88	27,57	0,29	11,51	0,97	1,30	0,75	12,84	100,21
8	29,11	19,95	35,38	0,96	5,92	1,13	1,19	0,84	5,52	100,00
9	29,94	19,71	39,21	0,23	5,23	1,09	1,10	0,96	2,93	100,40
10	29,65	18,11	35,37	0,15	7,01	0,94	1,35	0,95	6,99	100,52

Beim Löschen des frisch gezogenen Kokskuchens mit Wasser wird weiterhin noch ein Teil des Schwefels als Schwefelwasserstoff entfernt ($FeS + H_2O = FeO + H_2S$). Doch geht schon aus der Struktur des Koks, besonders der dichteren Sorten, hervor, daß die Entschwefelung durch Wasserdampf keine erschöpfende sein kann, zumal der Koks sich verhältnismäßig rasch abkühlt. Außerdem sind meist nur wenig Schwefelmetalle da, auf die der Wasserdampf einwirken kann.

[1]) Oskar Simmersbach, Berg- und Hüttenm. Rundschau 1913, Nr. 14.

Auf demselben Grundsatz beruht auch die Entschweflung beim Löschen im Bienenkorbkoksofen selbst; es entwickelt sich ebenfalls H_2S, aber der Wasserdampf wird auch vom Kohlenstoff unter Wegführung brennbarer Gase zerlegt ($H_2O + C = CO + H$). So fand Frankland[1]) z. B. in den aus Derbyshirekoks und Dampf entwickelten Gasen:

H und CH_4	56,9
CO_2	19,3
CO	13,8
	100,0

Durch Behandeln mit Wasserdampf erzielte N. E. Skoredow[2]) bei einem dreistündigen Versuch im Porzellanrohr bei ca. 700° C eine Erniedrigung des Gesamtschwefelgehaltes um 44% (0,71 gegen 1,25%) im Koks; bei ca. 900° ergaben sich folgende Resultate:

Zeitdauer des Versuchs	Schwefelgehalt des Koks vor dem Versuch	Schwefelgehalt des Koks nach dem Versuch
1/2 Std.	1,98%	1,08%
3/4 „	1,34	0,87
1 „	1,34	0,82

Westfälischer Koks enthält meist von 0,8—1,5%; höhere Gehalte sind selten. Von 62 Schwefelanalysen westfälischer Kokse zeigten 11 unter 1% S (Minimum 0,83%) und 51 über 1%. Von letzteren wiesen 43 zwischen 1% und 1,20% S auf (Mittel also 1,10%); 8 Analysen ergaben 1,20—1,47% S (letztere Nummer als Maximum). Man irrt mithin nicht, wenn man für westfälischen Koks im Mittel 1,06% Schwefel annimmt.

Im besonderen gibt über den Schwefelgehalt einzelner Ruhrkoksmarken die nachstehende Tabelle von G. Ott[3]) Auskunft:

Ruhrkoks,

Kokerei	% S	Kokerei	% S
Prosper	0,73	Luise Tiefbau	1,05
Fröhliche Morgensonne	0,77	Harpen	1,07
Centrum	0,78	Deutsch-Luxemburg	1,10
König Wilhelm	0,85	Julius Philipp	1,14
Concordia	0,89	Wirtz	1,19
Holland	0,90	Tremonia	1,23
Neumühl	0,93	Courl	1,28
Bulmcke	0,94	Massener Tiefbau	1,32
Dannenbaum	0,96	Präsident	1,37
Mansfeld	0,97	Victor	1,50
Lothringen	0,99	Gneisenau	1,58
Dahlbusch	1,00		

[1]) Percy, Bd. I.
[2]) Journ. d. russ. metallurg. Gesellschaft, 1911.
[3]) G. Ott, l. c.

Geringere Schwefelgehalte als 0,8% finden sich beim Ruhrkoks selten, doch kommen sie sowohl bei Koks aus bester Fettkohle, wie aus leichter Fettkohle und auch bei Koks aus Eßkohle vor.

Schwefelgehalte im deutschen Koks.

	I	II	III	IV	V
Ruhrkoks:					
Koks aus bester Fettkohle	0,46	0,72	0,89	0,89	0,92
„ „ leichter „	0,66	1,11	1,165	1,198	1,33
„ „ Eßkohle	0,55	0,72	0,80	0,84	1,33
Niederschlesien	0,80	0,94			
Saarrevier	0,71	0,90	0,97	0,98	1,00
Aachener Bezirk	0,71	0,84	0,86	0,89	0,96
Sächsischer Koks	0,12	0,15	0,20		
Oberschlesien	0,83	0,89	0,96	1,15	1,33
Obernkirchen	1,27				

Über die einzelnen Formen, in denen der Schwefel in den Hauptkoksmarken aus den verschiedenen deutschen Koksrevieren vorkommt, gibt die folgende Tabelle[1]) Auskunft:

Schwefelarten im Koks.

	Westfalen		N.-Schlesien		O.-Schlesien		Saar	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Sulfid-S	0,139	0,124	0,103	0,112	0,136	0,120	0,094	0,096
Sulfat-S	0,027	0,023	0,169	0,169	0,178	0,176	0,044	0,041
Org. S	0,902	0,972	0,693	0,766	0,417	0,446	0,492	0,493
Ges.-S nach Eschka	1,068	1,119	0,965	1,047	0,731	0,742	0,630	0,630

Schwefelgehalte im Ostrau-Karwiner Koks[2]) bei durchschnittlich 10,5% Asche stellen sich wie folgt:

0,72% S	0,72% S	0,96% S	0,78% S
0,73	0,75	0,70	0,81
0,77	0,74	0,60	

Bei Durhamkoks schwankt der Schwefelgehalt ähnlich wie im Ruhrbezirk:

Schwefelgehalte im Durhamkoks[3]).

Zeche Hamsteels	0,81% S
„ Consett	0,84
„ Withworth	1,21
„ Sourth Bancepeth	0,91

[1]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, Nr. 50.

[2]) O. Simmersbach, Die Ostrau-Karwiner Koksindustrie. Stahl und Eisen 1904, II, S. 1037

[3]) Nach Weeks, l. c.

Das gleiche gilt vom belgischen Koks:

Schwefelgehalte im belgischen Koks[1]).

Koks von Lüttich	1,08	1,12	1,24% S
„ „ Fontaine l'évêque	1,12	1,15	1,20
„ „ La Louvière	0,94	1,08	1,14
„ „ Ghlin-Lez-Mons	0,84	0,94	0,99

Südrussischer Koks wechselt im Schwefelgehalt zwischen 1,25 und 3,0%. In Frankreich zeichnet sich der Koks von St. Etienne[2]) durch besondere Schwefelarmut aus (0,4% S), er kommt damit dem besten amerikanischen Koks aus Westvirginia hinsichtlich des Schwefelgehaltes gleich.

Schwefelgehalte im Westvirginia-Koks[3]).

Poccahontas-Koks	0,39% S
	0,43
	0,44
	0,48
	0,49
New-River-Koks	0,45
	0,46
	0,48

Durch Schwefelreinheit zeichnet sich ferner besonders australischer Koks von Neusüdwales aus, der selbst aus ungewaschener Kohle im Mittel nur 0,4—0,5% Schwefel aufweist, z. B.

Koks vom nördlichen Kohlenfeld.

Singleton Coal and Coke Co.	0,48% S	und	10,14% Asche
„ „ „ „ „	0,44		8,86
Cooperative Coal and Coke Co.	0,46		9,79
Minnis Colliery	0,38		11,84

Koks vom südlichen Kohlenfeld.

Great Austria Cokemaking Co..	0,40% S	und	13,60% Asche
Bulli Colliery Kokswerke	0,53		15,82
Mount Pleasant Kokswerke	0,45		13,08
Gill and Johnson Kokswerke	0,45		14,68

Nach Fulton[4]) zeigt Connellsville-Koks von ein und demselben Kohlenflöze einen sehr wechselnden Schwefelgehalt, nämlich:

Unterbank	0,558% S
Mittelbank	0,690
Oberbank	0,973

[1]) R. Grünwald, l. c.

[2]) Rossigneux, Bull. de la Soc. de l'Ind. Miner. 1891.

[3]) West Virginia Geol. Survey 1903, Vol. II.

[4]) Fulton, l. c.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch in anderen Kohlenrevieren[1]), so daß es schwierig ist, eine Garantie hinsichtlich der Höhe des Schwefelgehaltes bei Kokslieferungen zu übernehmen bzw. sie innezuhalten.

Schwefelreicher Koks zeigt schon nach kurzem Lagern an der Luft braune Flecken, deren Rand mehr oder minder in den Regenbogenfarben angelaufen erscheint. Manchmal sieht der Koks an solchen Stellen sogar vollständig wie Schwefelkies aus. Verfasser fand bei solchen fleckigen Koksstücken stets einen bedeutend höheren Eisengehalt und ca. 0,30% S mehr, als bei hellem Koks derselben Kokerei.

Mit einem hohen Schwefelgehalt geht meist auch eine hohe Zerreiblichkeit Hand in Hand. Harter Koks aus guter Fettkohle wurde sehr weich und zerreiblich durch künstliche Schwefelerhöhung, indem der Kohle 5% Schwefel zugesetzt wurde. Die H_2S-Zunahme bei der Destillation stellte sich auf 3,35% = 3,20% S, so daß 1,80% S anderweitig vorliegen mußten; die Koksausbeute stieg andererseits von 75,65% auf 77,48%, d. h. um 1,83%, also entsprechend der restierenden Schwefelmenge. Ein Teil des zugesetzten Schwefels ging demnach in den Koks über, der größte Teil jedoch als H_2S in das Gas.

Der Schwefelgehalt des Stückkoks stellt sich vielfach niedriger als der des Feinkoks und des Koksabriebs, wie nachstehende Tabelle des näheren erkennen läßt:

Schwefelgehalte im Bienenkorbofenkoks.

Stückkoks % S	abgesiebter Feinkoks (7%) % S
0,75	0,90
0,74	0,89
0,79	0,90
0,79	0,87
0,87	1,01
0,82	0,99
0,77	1,04
0,84	1,02
0,76	0,80

Es rührt dies einerseits daher, daß der Feinkoks zum großen Teil noch unverkokte oder halbgare Kohleteilchen umfaßt, die noch fast den gesamten Schwefel der Kohle aufweisen, andererseits aber steht der höhere Schwefelgehalt des Feinkoks vor allem mit seinem höheren Aschengehalt in Verbindung (vgl. S. 144). Befindet sich der Schwefel hauptsächlich in der Asche, so ist der Feinkoks mit seinem höheren Aschengehalt natürlich auch schwefelreicher; ist der Schwefel aber vorwiegend als organischer im Koks, so ergibt sich kein wesentlicher Unter-

[1]) Vgl. Oskar Simmersbach, Berg- und Hüttenm. Rundschau 1913, S. 169.

schied im Schwefelgehalt des Stück- und Feinkoks. Eine Verringerung des Schwefelgehaltes läßt sich dann auch durch Absieben des Feinkoks nicht erreichen, wie die folgenden Untersuchungen mit westfälischen Kohlen vor Augen führen:

	Kokskohle I aus dem Trichterwagen			Feinkoks I		
Siebgröße mm	Absiebung %	Asche %	Schwefel %	Absiebung %	Asche %	Schwefel %
über 2 . . .	—	—	—	18,6	11,26	1,42
„ 4 . . .	29,2	10,93	1,57	24,0	13,34	1,36
„ 1 . . .	35,2	8,90	1,53	37,4	14,66	1,48
„ 0,5 . . .	12,0	6,94	1,45	9,4	14,00	1,59
„ 0,3 . . .	11,23	7,66	1,54	6,8	13,40	1,41
unter 0,3 . . .	12,37	10,99	1,65	3,8	23,80	1,43
Orig.-Substanz .	—	9,38	1,58	—	13,92	1,44
	Kokskohle II			Feinkoks II (von einem Brand)		
über 7 . . .	—	—	—	20,4	12,87	1,18
„ 4 . . .	29,0	8,21	1,30	20,0	12,10	1,09
„ 1 . . .	30,3	5,55	1,04	33,5	11,86	1,18
„ 0,5 . . .	13,0	5,73	0,98	9,7	11,10	1,18
„ 0,3 . . .	12,8	7,14	1,10	7,3	12,44	1,11
unter 0,3 . . .	14,9	11,66	1,16	9,1	32,36	1,01
Orig.-Substanz .	—	7,46	1,14	—	13,95	1,13

Der Stückkoks enthielt aus Kohle I 11,81% Asche und 1,43% Schwefel und aus Kohle II 9,09% Asche und 1,07% Schwefel.

Kleinkoks (nicht abgesiebter Feinkoks) von anderen Zechen des Ruhrreviers zeigte ebenfalls trotz höheren Aschengehaltes gemäß folgender Tabelle keine besondere Zunahme an Schwefel:

Ruhrrevier	% Asche	% Schwefel
Kleinkoks I	18,00	0,99
„ II	17,00	1,09
„ III	15,00	1,41

Während Feuchtigkeit und Asche direkt durch Verringerung des Brennstoffgehaltes den Wert des Koks vermindern, beruht der Nachteil des Schwefels im Koks auf anderen Erscheinungen, die aber indirekt seine Bewertung nicht minder beeinflussen. Berechnen wir die Unkosten, welche ein normaler Schwefelgehalt von 0,8% im Koks beim Erblasen von Roheisen hervorruft, so werden dem Hochofen bei 120 t Koksverbrauch auf 100 t Gießereiroheisen $1{,}2 \cdot 0{,}8 = 0{,}96$ t Schwefel zugeführt; diese brauchen $0{,}96 \cdot 3{,}5 = 3{,}36$ t Kalkstein mit 3% Rückstand zur Bindung, welche bei einem Kalksteinpreis von 3,5 Mk. für die Tonne

loco Hütte einen Wert von 3,36 · 3,5 = 11,76 Mk. haben. Für Kalkstein mit 57% schlackengebenden Bestandteilen entstehen demnach

$$3{,}36 \cdot \frac{57}{100} - 0{,}96 = 2{,}875 \text{ t Schlacke, und } 3{,}36 \cdot \frac{43}{100} = 1{,}445 \text{ t Kohlensäure.}$$

Hiernach bleiben bei einer Windtemperatur von 600° C an Kohlenstoff aufzuwenden:

	Kohlenstoff
zum Schmelzen der Schlacke . . .	2,875 · 0,16 = 0,4600 t
zum Austreiben der Kohlensäure . . .	1,445 · 0,29 = 0,4190 t
	Sa. 0,8790 t,

welche bei 84% C im Koks und einem Preise von 25 Mk. loco Hütte 1,046 t Koks entsprechen mit einem Kostenpunkt von 1,046 · 25 = 26,15 Mk., so daß sich die Gesamtunkosten bei 0,8% S im Koks stellen auf

11,76 Mk. für Kalk und
26,15 Mk. für Mehraufwand an Koks
Sa. 38,36 Mk.

Der Schaden, den jedes weitere Zehntel Prozent Schwefel im Koks für 100 t Gießereiroheisen mit 120 t Koksverbrauch hervorruft, geht aus der nachstehenden Zusammenstellungstabelle[1]) hervor:

Einfluß des Schwefelgehalts des Koks.

Schwefelgehalt des Koks	Zum Binden des Schwefels erforderlich an Kalk (t = 3,5 ℳ)		Zum Schmelzen des Schwefels und Kalks erforderlich an Koks (t = 25 ℳ)		Summa Unkosten
%	Menge t	Preis ℳ	Menge t	Preis ℳ	ℳ
0,8	3,36	11,76	1,046	26,15	37,91
0,9	3,78	13,23	1,177	29,42	42,65
1,0	4,20	14,70	1,308	32,70	47,50
1,1	4,62	16,17	1,438	35,95	52,12
1,2	5,04	17,64	1,569	39,22	56,86
1,3	5,46	19,11	1,699	42,47	61,58
1,4	5,88	20,58	1,830	45,75	66,33
1,5	6,30	22,05	1,960	49,00	71,05
1,6	6,72	23,52	2,091	52,27	75,79
1,7	7,14	24,99	2,222	55,55	80,54
1,8	7,56	26,46	2,353	58,82	85,28
1,9	7,98	27,93	2,484	62,10	90,03
2,0	8,40	29,40	2,615	65,37	94,77
2,25	9,45	33,07	2,942	73,55	106,62
2,50	10,50	36,75	3,269	81,72	118,47

[1]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1904.

Wenngleich diese Verlustziffern nicht überall so stark in die Erscheinung treten wie die durch den Aschengehalt entstehenden (vgl. S. 146), so ersieht man doch den pekuniären Einfluß, den ein Unterschied im Schwefelgehalt des Koks auf die Roheisenselbstkosten ausübt. Wer Koks mit 1,6% bis 2,5% Schwefel im Hochofen verschmilzt, wird die Tonne Gießereiroheisen um 0,37—0,80 Mk. teurer erblasen als bei Verwendung eines Koks mit 0,8% Schwefel; für ein Werk mit 300 t täglicher Roheisenerzeugung ergibt dies jährlich vergleichsweise etwa 40—85000 Mk. Mehrkosten. Diese Summen zeigen, wie verschieden in dieser Hinsicht manche Hochofenbezirke gestellt sind; die Verbraucher von westfälischem Koks, der im Mittel 1,1% Schwefel enthält, werden mehr begünstigt als die Oberschlesier, welche Lokalkoks mit einem Gehalt bis zu $1^3/_4$% und mehr Schwefel verschmelzen; die südrussische Hochofenindustrie basiert auf einem Koks mit 1,75—2,5% Schwefel unser schärfster Konkurrent England verbraucht Koks mit unter 1% Schwefel im Durchschnitt, während die nordamerikanische Eisenindustrie bekanntlich den schwefelreinsten Koks ihr eigen nennt, schwefelreiner als bei uns der beste Gießereikoks.

Den Hauptschaden ruft hoher Schwefelgehalt des Koks in betriebstechnischer Hinsicht hervor. Der Koksschwefel unterliegt im Hochofen beim Niedergange der Beschickung nicht so wie der Schwefel der Erze oder des Kalksteins dem Einfluß der Temperatur usw., sondern gelangt fast unversehrt vor die Formen und trifft dort mit dem schon flüssigen Eisen zusammen, das gemäß seiner großen Verwandtschaft zum Schwefel intensiv sich mit diesem zu vereinigen strebt[1]); bei dem geringsten Fehler in der Silizierung der Schlacke bzw. der Zusammensetzung derselben oder der Temperaturhöhe und der Stärke der Windpressung findet der Übergang des Schwefels in das Eisen statt; darin liegt die Hauptschwierigkeit in der Verwendung schwefelreicher Koksmarken. Und je höher der Schwefelgehalt im Koks, desto weniger genügt zur Schwefelbindung die Basizität der Schlacke, es muß bei einem höheren Gehalt als $1^1/_2$% Schwefel auch die Schlackenmenge vergrößert werden, so daß sich naturgemäß die Ofenproduktion verringert und die Gestehungskosten des Roheisens wachsen[2]).

Schwefelkalzium ist im Eisenbad unlöslich und wird von der Schlacke aufgenommen, ebenso Kalziumsulfat, Schwefelmagnesium und Schwefelmangan, während Schwefeleisen bei seinem hohen spezifischen Gewicht ins Eisen übergeht. Die Moleküle der Schwefelmetalle schieben sich bei Bildung der Schlackenmoleküle zwischen diese und verbinden

[1]) Vgl. Oskar Simmersbach, Über den Schwefelgehalt des Koks. Stahl und Eisen 1898, Nr. 1.

[2]) Vgl. Oskar Simmersbach, Über die Verwendung schwefelreicher Brennstoffe im Hochofen. Stahl und Eisen 1903, Nr. 3.

sich mit denselben; da aber die Schwefelmetalle keinen Faktor bilden bei dem Assimilationsprozesse, dem die fortwährend sich sammelnden Silikatmassen unterworfen sind, so können sie nur hinderlich sein und den Prozeß verzögern. Infolgedessen ist die verschlackende Wirkung von schwefelhaltigen Schlacken bei weitem geringer, als die von Schlakken gleicher Zusammensetzung, welche keine Schwefelmetalle enthalten[1])

Wenn bei normalem Schwefelgehalt im Koks eine Schlackenmenge von 0,5—0,6 t für die Tonne Roheisen zur Verhinderung des Übertritts von Schwefel in das Roheisen genügt, so steigt die erforderliche Schlakkenmenge bei über 1,5% Schwefel im Koks auf mindestens 0,8 t Schlacke, bei über 2% Schwefel auf 0,9—1,0 t, und bei $2^1/_2$—3% Schwefel werden 1—1,2 t Schlacke auf die Tonne Roheisen benötigt. Der höchste Schwefelgehalt, den ein Koks bei seiner Verwendung im Hochofen aufweisen darf, beträgt 3—$3^1/_2$%; hiermit nimmt die Roheisenerzeugung um 20 bis 30% ab gegenüber einem Betrieb mit normalem Koksschwefelgehalt.

Interessante Untersuchungen über das Verhalten des Koksschwefels den einzelnen Bestandteilen des Hochofengases (H_2, H_2O, N_2, CO und CO_2) gegenüber bei verschieden hohen Temperaturen sind von Paul Wolff angestellt[2]).

Zu den Untersuchungen wurde ein schwefelreicher Ruhrkoks mit 1,406% Schwefel benutzt; der Schwefelgehalt des Koks setzte sich zusammen aus

0,116%	Sulfidschwefel,
0,092	Sulfatschwefel und
1,198	organischem Schwefel
1,406%	Gesamtschwefel.

Die Asche hatte nachstehende Zusammensetzung:

Fe_2O_3	21,50%	(Fe = 15,05%)
Al_2O_3	27,36	
SiO_2	38,26	
CaO	6,13	
MgO	3,32	
Mn_3O_4	0,61	(Mn = 0,439%)
P_2O_5	0,50	(P = 0,220%)
SO_3	2,292	
	99,97%.	

Die bei etwa 120° C getrocknete und zu Pulver geriebene Koksprobe bestand aus 1,2—1,7 g, je nach dem zu erwartenden Glühverlust, und wurde in einem etwa 100 mm langen und 15 mm breiten Porzellan-

[1]) Elbers, Eng. and Min. Journ. 1894, 31. März.

[2]) Diss. Das Verhalten des Koksschwefels im Hochofen. Aachen 1905. Vgl. Oskar Simmersbach, Glückauf 1905, S. 906.

schiffchen in die Porzellanverbrennungsröhre des elektrischen Ofens eingeschoben. Bei den Versuchen mit Wasserstoff wurden stündlich etwa 2—2,5 l Gas über die gepulverte Koksprobe geleitet, bei Anwendung von Stickstoff 1,2—1,4 l, von Kohlenoxyd 1,4—1,6 l und von Kohlensäure 2—2,3 l. Die Resultate der einzelnen Versuche gehen aus der folgenden Übersicht hervor:

Versuche mit Wasserstoff.

Temperatur	Glühverlust	Als H_2S vergaster Schwefel	Vergaster S in % des Gesamtschwefelgehaltes
500°	1,56%	0,107%	7,59%
600°	1,82	0,324	22,99
800°	2,49	0,590	41,87
900°	5,01	0,645	45,77
1000°	10,06	0,721	51,77

Versuche mit Wasserdampf.

Temperatur	Glühverlust	Als H_2S vergaster Schwefel	Vergaster S in % des Gesamtschwefelgehaltes
500°	2,14%	0,181%	12,84%
600°	2,94	0,187	13,27
800°	16,72	0,519	36,83
900°	70,88	0,726	51,52
1000°	89,18	0,764	54,34

Versuche mit Stickstoff.

Temperatur	Glühverlust	Restschwefel im Koks	Vergaster S in % des Gesamtschwefelgehaltes
500°	1,03%	1,372%	2,41%
600°	1,43	1,337	4,90
800°	2,16	1,326	5,90
900°	2,83	1,308	6,97
1000°	4,50	1,162	17,35

Versuche mit Kohlendioxyd.

Temperatur	Glühverlust	Als SO_2 vergaster Schwefel	Der insgesamt vergaste S in % des Gesamtschwefelgehaltes
500°	0,98%	0,101%	6,47%
600°	1,08	0,144	8,32
800°	3,56	0,175	16,00
900°	14,54	0,190	25,46
1000°	51,71	0,257	59,24

Versuche mit Kohlenoxyd.

Temperatur	Glühverlust	Restschwefel im Koks	Vergaster S in % des Gesamtschwefelgehaltes
500°	1,49%	1,226%	12,80%
600°	1,69	1,171	16,89
800°	2,20	0,975	30,80
900°	2,35	0,879	37,61
1000°	3,06	0,869	38,32

Auf Grund vorstehender Laboratoriumsversuchsresultate glaubt Wolff mit zwingender Notwendigkeit den Schluß ziehen zu können, daß dieselben Vorgänge sich im Hochofen abspielen, und daß der Koksschwefel im Hochofen auf dieselbe Art vergast wird, da er ja denselben chemischen und sogar noch stärkeren thermochemischen Einflüssen unterworfen ist. Die Grobstückigkeit des Koks und die Verdünnung der schwefelbindenden Bestandteile des Hochofengases übt nach Ansicht Wollfs wohl einen etwas hemmenden Einfluß aus; jedoch könnten diese hemmenden Momente keineswegs hindern, daß der Koks im Hochofen schon einen großen Teil seines Schwefelgehaltes verloren hat, bevor er vor den Formen verbrennt.

Dieser Ansicht kann nicht beigepflichtet werden. Wie aus der Untersuchung von Gichtgasen[1]) ersichtlich, findet sich gerade das stärkste Entschweflungsgas, der Wasserstoff, in solch verschwindenden Mengen im Hochofengas, daß sein Einfluß nur äußerst gering sein kann. H_2O kommt im Hochofen wenig in Betracht, da es schon kurz unter der Gicht bei weniger als 500° ausgetrieben wird; CO_2 hat bis 900°, seiner Hauptentwicklungstemperatur, selbst in konzentrierter Form nur geringe entschwefelnde Wirkung, geschweige denn bei starker Verdünnung; es bleiben also noch CO und N übrig, deren an sich schon schwache Entschweflungskraft aber durch Verdünnung auf ein Geringes beschränkt wird.

Was nun aber die Grobstückigkeit des Koks im Hochofen anbelangt, so übt eine Vergrößerung der Porenzahl von 25 auf 45% (bei dichtem und porösem Koks) einen bestimmenden Einfluß auf die Bildung z. B. von CO und CO_2 aus; wieviel mehr muß sich da ein Unterschied zwischen Stückkoks und gepulvertem Koks ergeben. Bei dem zu Pulver geriebenen Koks der Wolffschen Versuche kommt das (konzentrierte) Gas fast mit der gesamten Koksmenge von 1,2—1,7 g vollständig in Berührung, daher auch die großen Gühverlustziffern, die zum Teil einer völligen Veraschung gleich kommen, während im Hochofen der Stückkoks von den verdünnten Bestandteilen des Hochofengases hauptsächlich nur an der Oberfläche angegriffen wird, das das Gas selbst bei hohem Druck den Koks nicht völlig zu durchdringen vermag.

Den besten Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung geben Schwefelbestimmungen von Koks, der aus den Formen entnommen bzw. aus dem Stichloch des Hochofens herausgeblasen wurde. Verfasser fand in früherer Zeit bei solchem Koks im Mittel einen Bestand von über 75% des Gesamtschwefelgehaltes; eine neuerdings auf seine Veranlassung in Friedenshütte, O.-S., ausgeführte Untersuchung ergab nach M. Boecker bei einem Durchschnittsgehalt von 0,77% Schwefel im Koks auf der

[1]) H. Niedt, Untersuchungen über die Zusammensetzung des Gasstromes im Hochofen. Halle 1911, S. 25. — Vgl. Kap. VIII, S. 238.

Kokerei bei dem aus dem Stichloch herausgeblasenen Koks am äußeren Rande 0,50% und im Kern des Koksstückes 0,59% S. Bei diesen Ergebnissen muß man aber berücksichtigen, daß die Koksstücke immer schon einen gewissen Zeitraum im Verbrennungsfokus des Gestells geweilt haben und dem Einfluß des eingeblasenen Windes (O_2, N_2 und H_2O) ausgesetzt gewesen sind. Man wird daher wohl nicht fehlgehen, wenn man den Schwefelverlust des Koks auf seinem Wege von der Gicht bis zu den Formen als sehr gering veranschlagt; vom Standpunkte der Hochofenpraxis aus behält daher die Ansicht, daß der Koksschwefel im Gegensatz zum Erzschwefel fast unversehrt — je nach der Porosität des Koks und der Windpressung mehr oder weniger — vor die Formen gelangt, ihre Berechtigung.

Im Gießereikoks darf der Schwefelgehalt nicht eine solche Höhe erreichen wie im Hochofenkoks, weil der Charakter des Gußeisens als Fertigprodukt vor allem möglichst schwefelreinen Koks verlangt. Für die Gießerei gilt der Schwefel mit vollem Recht als der unangenehmste Bestandteil des Koks; er läßt sich zwar durch angemessenen Kalksteinzuschlag größtenteils in die Schlacke überführen, aber doch ist hier eine Grenze gezogen, insofern bei steigendem Kalkgehalt die Schlacke schwerschmelzig wird, die Formöffnungen verstopft und sich nur schwer aus dem Ofen ziehen läßt, so daß der Ofen unregelmäßig geht. Insbesondere muß aber ferner berücksichtigt werden, daß die wenigsten Gießereien über ein Laboratorium verfügen, also bei einem Wechsel des Schwefelgehaltes im Koks den Kalkzuschlag nicht entsprechend ändern können. Aus diesen Gründen darf Gießereikoks erstens nur möglichst wenig Schwefel enthalten und zweitens möglichst wenig in seinem Schwefelgehalte wechseln. Je gleichmäßiger die Schwefelanalyse im Koks, desto besser für die einzelne Gießerei. Die Scheu vor dem Schwefel liegt eben hauptsächlich in der Unkenntnis des Schwefelgehalts begründet; würde bei jeder Kokssendung die Durchschnittsschwefelanalyse mit angegeben sein, so würden die Gießereiingenieure gar nicht so ängstlich und vorsichtig in der Schwefelfrage sein.

Hierdurch beantwortet sich auch die Frage, ob Gießereikoks 1,25% oder, wie englische Gießereileute behaupten, 1,5% Schwefel als Maximum enthalten dürfe. Jedenfalls wird ein Gießereikoks mit 1% Schwefel mehr Schaden anrichten, wenn nicht die zu seiner Bindung erforderliche Menge Kalkstein zugesetzt wird, als Koks mit einem Schwefelgehalt von 1,5% bei hinreichender Schlackenbasizität. Denn es liegt klar auf der Hand, daß ein Gießereikoks mit niedrigem Schwefelgehalt bei ungenügendem Kalksteinzuschlag schädlicher wirken wird, als ein Koks mit mehr Schwefel bei hinreichender Schlackenbasizität. Ansprüche, wie sie in Amerika neuerdings mehrfach laut geworden sind, dahingehend, daß beim Schwefelgehalt des Gießereikoks es auf 0,01% schon ankäme, halte

ich für zu weitgehend und unbegründet. Man kann wohl zwecks Verwendung für Qualitätsguß, z. B. Stahlwerkskokillen usw., ein Maximum mit 0,75% Schwefel im Gießereikoks festsetzen, aber man darf anderseits nicht vergessen, daß sich, allerdings unter Kostenerhöhung, durch Zusatz von etwa 1% Manganerz[1]) selbst Koks mit 2% Schwefel im Kupolofen verschmelzen läßt, ohne daß der Guß Schwefel aufnimmt. Da metallisches Mangan den Schwefel sehr wirksam abscheidet und Schwefelmangan in geschmolzenen Silikaten sich leicht löst und infolge seines höheren Schmelzpunktes leichter erstarrt als kohlenstoffhaltiges Eisen, so können Kokereien, welche schwefelreiche Kohle verkoken, durch Beimischung einer kleinen Menge Manganerz einen Koks erzeugen, der den Schwefel in neutraler, unschädlicher Form aufweist und mithin trotz seines hohen Schwefelgehaltes sich noch für Gießereizwecke sowohl, als auch für den Hochofenbetrieb vorzüglich eignet und einen größeren Wert erhält.

Wenn der Koks ferner zum Kalkbrennen gebraucht wird, nimmt der Kalk allen Schwefel auf, und zwar in oxydierter Form als Kalziumsulfat. Die Verwendung eines solchen sulfathaltigen Kalkes bei der Fabrikation von Ätznatron aus Soda stellt sich sehr unökonomisch[2]), indem beim Überführen einer Tonne Soda in Natriumhydroxyd der Kalk mit z. B. 2% Kalziumsulfat 18,75 kg Soda in das weniger wertvolle Natriumsulfat umwandelt. Der Koks muß also für obigen Verwendungszweck möglichst schwefelrein sein.

Es muß also dem Hüttenmann besonders viel daran liegen, einen möglichst schwefelarmen Koks zu erzeugen, um so mehr, als beim Hochofenprozeß, wo man den Schwefel des Koks durch Kalkzuschlag in die Schlacke überzuführen sucht, ein noch so großer Kalküberschuß kaum mehr die einmal ins Eisen getretenenen nachteiligen Beimengungen zu beseitigen vermag und hauptsächlich wohl nur ein Zusammentreffen von Aschen- und Schwefelteilen mit den Kalkstücken eher ermöglichen kann.

Demgemäß hat man sich nun auch bemüht, den Schwefelgehalt des Koks möglichst zu verringern. Mancherlei Verbesserungsmittel sind angewandt worden; so mengen Calvert und Chenot beim Verkoken zur Bildung von Chlorschwefel Kochsalz ein; Bleibtreu mengt backendes Kohlenklein mit Kalkpulver, damit demnächst bei Anwendung der erzeugten Kalkkoks im Schmelzofen der Schwefelgehalt in die Schlacke geführt wird[3]). Kopp löscht den Koks mit verdünnter Salzsäure, wäscht die gelösten Salze aus und trocknet die nassen Koks an der Luft

---

[1]) Vgl. P. Reusch, Entfernung des Schwefels aus dem Koks und Roheisen im Kupolofen. Stahl und Eisen 1902, S. 416. Wüst, Manganerz als Entschweflungsmittel im Kupolofen. Stahl und Eisen 1913, S. 1134.

[2]) Transactions of the Amer. Inst. of Min. Eng. 1893, p. 800.

[3]) Amer. Inst. of Min. Eng. 1893, p. 803.

oder durch die Wärme des Ofens. Hoffmann verwendet zu gleichem Zweck Chlormanganlaugen. Grandidier leitet komprimierte Luft von 250—300° C in die Öfen, wobei die Kohle in Brand kommt und das Schwefeleisen oxydiert wird.

Alle diese Wege aber verhalfen und verhelfen nicht zur Erzeugung eines schwefelarmen Koks. Die beste Abhilfe bleibt die geeignete Auswahl der Kohle nach ihrer Qualität und Asche, besonders Eisengehalt. Denn es liefert nicht jederzeit die schwefelärmste Kohle, infolge der betreffenden Bindungsweise des Schwefels, den schwefelärmsten Koks, und es hängt von der Natur der Mineralstoffe ab, ob viel oder wenig Schwefel mit den Verkokungsgasen entweicht oder im Koks zurückbleibt, und zwar als unschädlicher oder schädlicher Schwefel.

Von letzterem Moment geht neuerdings der Diehl-Faber-Prozeß aus, bei dem die zur Schwefelbindung und Unschädlichmachung des Schwefels zugesetzte Kalkmenge nicht willkürlich zugemischt, sondern genau berechnet wird, und zwar basierend auf der Analyse der Kohle und ihrer Asche so bemessen, daß die Silikate, welche in der Kohlenasche enthalten sind, in ein Singulosilikat vom Typus $(SiO_2) \cdot (M''O)_2$ der starken Basen, wie Kalk, Magnesia und Manganoxydul überzuführen. (M'' = zweiwertiges Metall oder Äquivalent.) Die Mischung von Kohle und Kalk wird dann bei einer gegen das Ende des Verkokungsprozesses hochgesteigerten Temperatur verkokt.

Der Kalk wird in Form von gepulvertem Kalkstein zugegeben — besser als in Form gebrannten Kalks, weil dieser auf die Kohlenwasserstoffe, Teer und organischen Basen anscheinend zersetzend einwirkt und vor allem weil dieser einen Teil des flüchtigen Schwefels absorbiert und in unnötiger Weise als Kalziumsulfid im Koks zurückhält. Kalkstein hingegen wird erst bei ca. 900° C in CaO und CO_2 zerlegt, d. h. bei einer Temperatur, bei der der größte Teil der flüchtigen Bestandteile der Kohle und mit diesem auch des flüchtigen Schwefels bereits ausgetrieben ist und den Ofen verlassen hat.

Das basische Silikat, welches durch die Vereinigung des Kalkes mit der Kohlenasche gebildet wird, wirkt auf die in der Kohle enthaltenen Sulfide ein und bindet den Schwefel als Kalziumsulfid, der direkt in die Hochofenschlacke übergeht.

Die Zunahme des Aschengehaltes des Koks ist nur eine scheinbare für die Verwendung im Hochofen, da es nicht mehr saure Asche ist, die zur Schlackenbildung einen Kalkzuschlag erfordert, sondern schon fertig gebildete Schlacke.

Durch den Zusatz von fein gepulvertem Kalkstein und sein inniges Mischen mit der Kohle wird das Blasigwerden des Koks verhindert und ein dichter und harter Koks in großen Stücken gebildet.

Neutralkoks, wie die Erfinder den nach ihrem Verfahren hergestellten

Koks nennen, stellt sich ca. 25% dichter als normaler Koks aus derselben Kohle.

Der Grad der Entschwefelung des Koks nach dem Diehl-Faber-Prozeß geht aus den nachstehenden Versuchsresultaten hervor, die im großen auf der Kokerei der U. St. Steel Corporation in Gary, Ind., 1912 durchgeführt wurden[1]).

Die zu den Versuchen verwendete Kohle hatte folgende Zusammensetzung (bezogen auf trockene Kohle):

Flüchtige Bestandteile	39,05%
fester Kohlenstoff	52,34
Asche	8,61
Schwefel	2,09
der Wassergehalt betrug	10,19

Die Aschenanalyse stellte sich wie folgt:

SiO_2	47,85
Fe_2O_3	15,84
Al_2O_3	23,93
CaO	4,41
MgO	1,66
S.	1,11

Außerdem zeigte die Asche noch ca. 4% K_2O und 0,5% MnO. Bei einem Gesamteisengehalt der Kohle von 0,93% war der Schwefel gebunden

als Pyrit	1,17%	(durch Fe berechnet)
als Sulfat	0,10	
als organischer Schwefel	0,82	
Sa.	2,09%	

Siebprobe.

Auf 1/4″ Sieb blieben 1,77% und fielen durch 98,23%
„ 1/8″ „ „ 9,29% „ „ „ 90,71%

Der verwendete Kalkstein enthielt

$SiO_2 + Fe_2O_3$	1,33%
Al_2O_3	0,63
CaO	54,12
MgO	1,25
CO_2 usw.	42,67

[1]) Vgl. Oskar Simmersbach, Berg- und Hüttenm. Rundschau 1913, Heft 128, nach J. R. Campbell, Scottdal, Pa. „Neutral Coke" 1912. Vortrag, gehalten auf dem 8. internat. Chemikerkongreß Neuyork.

Die Siebprobe ergab auf einem Siebe mit

100 Maschen pro Zoll	63,4%
80 „ „ „	58,2
50 „ „ „	29,4
40 „ „ „	21,6
30 „ „ „	7,8
20 „ „ „	0,8
10 „ „ „	0,0

Tabelle XI.

Versuch	Versuch I ohne Kalkstein		Versuch II mit $12^1/_2$% Kalkstein	
	feucht	trocken	naß	trocken
Kohle:			Kohle	
Gewicht der Kohle in t à 1000 kg .	11,102	9,898	10,886	10,015
% H_2O der Kohle	10,2	—	8,0	—
Koks:			Koks	
Gesamtes Gewicht des Koks . . .	9,344	6,345	7,893	6,590
% H_2O im Koks	32,1	—	16,5	—
Kleinkoks in t à 1000 kg	0,263	0,174	0,186	0,149
% H_2O im Kleinkoks	34,0	—	20,5	—
% Koksausbeute (ohne Kleinkoks) .	—	64,2	—	65,8
Garungszeit	19 Std.	20 Min.	24 Std.	46 Min.
% Siebprobe (über 2″)	—	70,5	—	38,0
% Porosität	—	38,8	—	45,2
Scheinbares spezifisches Gewicht . .	—	0,900	—	0,957
Wirkliches spezifisches Gewicht . .	—	1,470	—	1,748
% Flüchtige Bestandteile	—	0,90	—	2,34
% Fester Kohlenstoff	—	85,51	—	72,70
% Asche.	—	13,59	—	24,96
% Gesamtschwefel	—	1,62	—	1,76
% Schwefel als CaS.	—	Spur	—	0,53
% Schwefel als $CaSO_4$	—	0,22	—	0,33
% Freier Kalk	—	—	—	1,65

Tabelle XII [1]).

Temperaturen im Koks in ° C. Versuch I.

Zeit	Meß-stelle 1	Meß-stelle 2	Meß-stelle 3	Zeit	Meß-stelle 1	Meß-stelle 2	Meß-stelle 3
vorm. 5,30 Uhr	176	164	135	nachm. 2 Uhr	194	160	122
6 „	94	109	94	3 „	367	183	144
6,30 „	94	109	94	4 „	660	215	194
7 „	94	133	122	5 „	705	380	326
8 „	104	122	116	6 „	740	572	440
9 „	110	128	122	7 „	760	605	470
10 „	110	128	116	8 „	861	842	831
11 „	116	138	116	9 „	930	930	915
12 „	116	138	116	10 „	965	965	965
nachm. 1 „	138	144	122	11 „	1025	1025	1070

[1]) Vgl. Abb. 10.

Tabelle XIII.

Temperaturen bei Versuch II.

Ofen gefüllt 8,28 Uhr vorm.

Zeit		Meß-stelle 1	Meß-stelle 2	Meß-stelle 3	Zeit		Meß-stelle 1	Meß-stelle 2	Meß-stelle 3
vorm.	5 Uhr	20	58	58	nachm.	4 Uhr	700	360	500
	6 „	20	80	80		5 „	740	500	600
	7 „	58	80	80		6 „	760	620	700
	8 „	100	80	80		8 „	800	780	740
	9 „	145	100	100		9 „	860	860	840
	10 „	200	120	100		10 „	960	960	930
	11 „	300	100	120		11 „	1020	1010	980
	12 „	340	180	200		12 „	1060	1070	1015
nachm.	1 „	400	200	260	vorm.	1 „	1100	1100	1070
	2 „	500	270	360		3 „	1120	1120	1120
	3 „	600	280	420					

Stickstoff. Der Stickstoff der Steinkohle rührt her von den pflanzlichen und tierischen Eiweißverbindungen, deren Abbauprodukte äußerst komplizierter Natur zu sein scheinen; aber aus dem chemischen Charakter der Abbauprodukte kann man nach M. G. Christie[1]) schließen, daß sie drei Hauptgruppen enthalten:

1. die tyrosin- oder phenolhaltige Gruppe,
2. die Biuretgruppe, etwa wie

$$NH\langle{CO-NH_2 \atop CO-NH_2}$$

Biuret

3. einen Kohlenhydratzweig.

Prof. Rau[2]) nimmt an, daß der Stickstoff der Steinkohle zum größten Teil den Pflanzen selbst und nur zum geringsten Teil der damals im Verhältnis zur Flora schwach entwickelten Fauna entstammt, da rezente Adlerfarne (Pteridium aquilinum Kuhn) in der trocknen aschefreien Substanz der Stengel 0,38% N, der Blätter 1,85% und der Humus von Farnen 1,78% N nach Untersuchungen von C. Hahn aufweisen.

Der Stickstoff ist in der Steinkohle im Betrage von 0,4—2,49% vorhanden.

Kohle	aus	Westfalen	zeigt	0,84—1,77% N
„	„	Oberschlesien	„	bis 2,49
„	„	Ostrau	„	0,90—1,76
„	„	England	„	1,14—2,37
„	„	Schottland	„	1,93—2,11
„	„	Nordamerika	„	1,20—2,15
„	„	Bengalen	„	2,12—2,48

[1]) Studien über das Verhalten der Steinkohlen-Stickstoffverbindungen bei höherer Temperatur in bezug auf deren Konstitution. Diss. Aachen 1908.

[2]) Über die Fortschritte in der Gewinnung der Nebenprodukte beim Kokereibetriebe. Stahl und Eisen 1910.

Die englischen und schottischen Kokskohlen haben im allgemeinen einen höheren Stickstoffgehalt als die des Kontinents. Die erheblichsten Stickstoffmengen wiesen einige japanische Kohlen auf, bei denen Anderson & Henderson[1]) nachstehende Gehalte fanden; der Koks aus diesen Kohlen war fest und hart und von metallischem Aussehen:

N-Gehalt japanischer Kohlen.

Miike -Kohle	(Kiushu)	2,85 % N	(bezogen auf
Ohtsuji - „	„	3,00	trockene asche-
Taku - „	„	3,10	freie Kohle)
Kanada - „	„	3,10	
Yamano - „	„	3,53	
Yubari - „	(Hokkaido)	3,62	

Die Kohle enthält gemeiniglich um so mehr Stickstoff, als sie flüchtige Bestandteile und besonders Sauerstoff enthält.

Im französisch-belgischen Bezirk sinkt nach Rossigneux[2]) bei halbfetten Kohlen und namentlich bei mageren der Stickstoffgehalt bis auf 0,7 % und selbst bis auf 0,4 %; in England verhält es sich anders, dort enthält z. B. die Magerkohle von Wolverhampton 1,84 % N.

Beim Stickstoff der Kohle unterscheidet man zwischen dem Koks- und dem Ammoniakstickstoff; ersterer bleibt im Koks zurück, letzterer beteiligt sich an der Ammoniakbildung.

Was den sogenannten „Koksstickstoff" anbelangt, so ergibt sich bei langsamer Destillation eine enge Beziehung zur Koksausbeute der Kohle, insofern mit steigender Koksausbeute proportional auch der in Prozenten des Gesamtstickstoffs ausgedrückte, im Koks zurückbleibende Koksstickstoff zunimmt. Je jünger also eine Kohle, desto weniger Stickstoff wird der Koks aufweisen. Die Ursache liegt nach Rau[3]) teils in veränderter Bindung des Stickstoffs, teils im Sauerstoffgehalt der Kohle, bzw. in der davon abhängigen Wasserbildung.

Koksstickstoff-Untersuchungen von M. G. Christie bei langsamer Destillation[4]).

Brennstoffart	N-Gehalt der aschen- und wasserfreien Kohle	Koksausbeute von aschenfreier und trockener Kohle	N-Gehalt des aschen- und wasserfreien Koks	Koksstickstoff in % des Gesamt-N	Koksstickstoff % Koksausbeute
Torf	1,14	31,74	0,86	24,02	0,756
Englische Gaskohle .	1,65	64,68	1,09	42,63	0,661
Westfälische Gaskohle	1,82	68,57	1,16	43,60	0,636
Aachener Fettkohle .	1,66	77,32	1,16	54,03	0,699
Anthrazit	1,41	94,80	0,95	63,64	0,671

[1]) W. C. Anderson and Henderson, Ir. Soc. Chem. Ind. 1902, p. 240.

[2]) Rossigneux, Über Koksfabrikation. Bull. de la Soc. de l'Ind. minérale 1891, p. 387.

[3]) Rau, l. c.

[4]) 88,5 Std. im elektrischen Ofen (860—880° C).

Es kondensieren sich, wie Christie mit Recht sagt, Hand in Hand mit der Bildung des koksliefernden Kohlenkerns auch die Stickstoffverbindungen der Kohle allmählich zu hitzebeständigen Produkten, welche während des Destillationsprozesses keinen Stickstoffverlust erleiden, sondern höchstens eine Umlagerung.

Wenn nun auch im allgemeinen wohl die obigen Beziehungen zwischen dem Alter der Kohle und dem Stickstoffgehalt des Koks, besonders bei langsamer Destillation, Gültigkeit besitzen, so bleibt doch zu berücksichtigen, daß der Verkokungsprozeß anders verläuft; zudem geht der Stickstoff aus einigen Kohlengattungen eine Verbindung mit dem Wasserstoff leichter ein, aus anderen wieder weniger leicht.[1]) Nach H. Biltz[2]) ist die Kohlenstickstoffverbindung um so fester, je mehr die basische Natur des Stickstoffs und die saure Natur des Kohlenstoffs verstärkt ist. Biltz vergleicht die Affinität zwischen Kohlenstoff und Stickstoff mit der zwischen Metallen und Metalloiden.

a) Koksstickstoff-Untersuchungen von Knublauch[3]).

N in der Kohle (westfälisch) %	Koksausbeute %	N in Koks %	N auf das entsprechende Gewicht der Kohle %	Von N der Kohle im Koks %
1,612	68,88	0,737	0,508	31,5
1,555	70,85	0,677	0,480	30,9
1,479	68,50	0,774	0,532	36,0

b) Koksstickstoff-Untersuchungen von Mc. Load[4]).

Britische Kokskohle	N in der Kohle	N im Koks	Vom N der Kohle % N im Koks	Britische Kokskohle	N in der Kohle	N im Koks	Vom N der Kohle % N im Koks
Nr. 1	1,66	1,736	72,1	Nr. 12	1,141	0,952	50,6
„ 2	1,335	1,379	72,3	„ 13	1,145	1,292	72,7
„ 3	1,246	1,606	89,0	„ 14	1,383	1,544	68,3
„ 4	1,218	1,442	72,6	„ 15	1,075	0,858	48,4
„ 5	1,647	1,680	66,2	„ 16	1,299	1,439	64,2
„ 6	1,176	1,509	89,6	„ 17	1,300	1,059	48,5
„ 7	1,867	1,803	56,9	„ 18	1,526	1,341	54,7
„ 8	1,484	1,484	62,1	„ 19	1,610	1,474	58,8
„ 9	1,008	1,519	70,8	„ 20	1,279	1,052	51,0
„ 10	1,400	1,425	55,2	„ 21	1,464	1,789	67,9
„ 11	1,498	1,162	42,0	„ 22	1,540	1,561	65,8

[1]) Vgl. Jicinsky, Österr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1888, S. 529.
[2]) H. Biltz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1910, **43**, 1632.
[3]) Knublauch, Journ. f. Gasbel. 1883, Nr. 13.
[4]) Mc Load, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1907, 28/II, p. 139.

J. von Braun[1]) hat gefunden, daß eine mehrfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff leichter gelöst werden kann, als eine einfache Kohlenstickstoffbindung und daß letztere nur dann gelockert wird, wenn das Kohlenstoffatom mit einem anderen Kohlenstoffatom bzw. anderen Element durch eine mehrfache Bindung verbunden ist. Keineswegs ist daher stets der Stickstoffgehalt der Kohle proportional dem Stickstoffgehalt des Koks; die vorstehenden Untersuchungen von Knublauch und Mc. Load lassen dies des Näheren erkennen. (Vgl. im besonderen die Analysenresultate Nr. 6 u. 11 bei den britischen Kokskohlen.)

Foster[2]) fand Stickstoff im Koks aus

1. Durhamkohle . 48,7% = 0,842% des N i. d. Kohle (1,730%)
2. Yorkshirekohle 62,8% = 1,099% des N i. d. Kohle (1,750%)
3. „ 65,9% = 1,101% des N i. d. Kohle (1,670%)
4. Englischer Cannelkohle . . 52,7% = 0,875% des N i. d. Kohle (1,660%)
5. Schottischer Cannelkohle . . 51,6% = 0,661% des N i. d. Kohle (1,280%)

Es verbleiben hiernach also 48—66% des Stickstoffgehaltes der Kohle im Koks.

Wie sehr die Menge des im Koks zurückbehaltenen Stickstoffs wechselt, zeigt auch die nachstehende Tabelle von Dr. Heckel[3]), welche einen Überblick über das Verhalten des Stickstoffs bei der Verkokung diverser Kohlen bringt:

Tabelle I.

Kohle	Westfälische	Böhmische	Englische	Sächsische	Saar-	Schlesische	Böhm. Platten-	Böhm. Braunkohle
Gesamtstickstoff . . . %	1,50	1,06	1,20	1,37	1,45	1,36	1,49	0,52
Davon im Koks . . . %	0,96	0,85	0,86	0,95	1,02	0,77	0,56	0,23
„ verflüchtigt . . %	0,54	0,21	0,34	0,42	0,43	0,59	0,93	0,29
Von 100 Tln. Stickstoff sind im Koks . . . . . Tle.	80	57	64	70	72	69	44	38
Von 100 Tln. Stickstoff verflüchtigt . . . . . Tle.	20	43	36	30	28	31	56	63

Die Erklärung für dieses verschiedenartige Verhalten des Stickstoffs der Kohle liegt im besonderen in der Destillationsart begründet. Schon 1884 stellte Watson Smith[4]) folgende interessante Tatsache bei ein und derselben Kohle fest:

[1]) J. von Braun, Wallach-Festschrift, Göttingen 1909, S. 303; vgl. auch E. Runne, Kohlenstickstoffbindung usw. Diss. Braunschweig 1910.
[2]) Stahl und Eisen 1885, S. 362.
[3]) Stahl und Eisen 1913, I.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1884, p. 144.

1. 80 Zentner Kohle, 40 Stunden im Koksofen verkokt, ergaben im Koks einen Stickstoffgehalt von 0,38 % der Kohle.
2. 2—3 Zentner Kohle, 6 Stunden in der Gasretorte verkokt, ergeben im Koks einen Stickstoffgehalt von 1,37 % der Kohle.

Den Unterschied im Kokssstickstoffgehalt durch eine in der Gasretorte erfolgende Reduktionswirkung der Leuchtgaswasserstoffe zu erklären, welche eventuell vor dem Eintreten des Backens, d. h. bei ca. 350° im Koksofen ammoniakbildend auf die Kohlenstickstoffverbindungen reagieren könnten, dürfte nicht angängig sein.[1])

Ebenso hat die Dauer der Destillation bei normaler Temperatur gemäß folgenden Untersuchungen Christies[2]) keinen besonderen Einfluß, anders aber die Anheizungsart.

a) Einfluß der Destillationsdauer auf den Koksstickstoff.

	Destillations dauer	End-temperatur	Koksausbeute	% N im Koks
10 g westfäl. Gaskohle mit 1,87 % N in wasser- und aschenfreiem Zustande	12 Min.	865° C	6,757 g	1,76
	30 „	865° C	6,702 g	1,77
	7 Std.	865° C	6,136 g	1,73

b) Einfluß der Anheizungsart auf den Koksstickstoff.

Art der Anheizung	End-temperatur	Endtemperatur erreicht nach	N i. Koks i. % d. Ges.-N	Flüchtiger N i. % d. Ges.-N
1. Sehr langsam im elektrischen Ofen	865° C	170 Std.	37,35	62,65
2. Beschleunigt im Kryptolofen . .	865° C	80 Min.	56,92	43,08
3. Rasch im Griffinofen	865° C	12 „	66,42	33,58

c) Koksstickstoff-Untersuchungen von Christie bei schneller Destillation[3]).

Brennstoffart	N-Gehalt der aschen- und wasserfreien Kohle	Koksausbeute von aschen- und wasserfreier Kohle	N-Gehalt des aschen- und wasserfreien Koks	Koksstickstoff in % des Ges.-N	% Koksstickstoff / Koksausbeute
Bremer Torf . . .	1,10	33,87	1,21	37,40	1,104
Englische Gaskohle	1,71	66,55	1,97	74,95	1,126
Westfälische „	1,87	67,58	1,83	66,42	0,986
Aachener Fettkohle	1,66	78,42	1,82	85,97	1,096
Anthrazit	1,44	92,83	1,21	76,21	0,821

[1]) Vgl. Christie, l. c.

[2]) Die Temperatursteigerung gestaltete sich bei den Versuchen wie folgt:

Nach	1 Min.	70° C
„	3 „	360° C
„	6 „	650° C
„	8 „	820° C
„	10 „	860° C
„	11 „	865° C

[3]) 12 Min. im Griffinofen (865° C).

Demgemäß wirkt also die Art der Verkokung bestimmend auf die Menge des im Koks enthaltenen Stickstoffs ein. So erhielt Watson Smith[1]), der drei Arten Koks auf ihren Stickstoffgehalt untersuchte, folgende Resultate:

Kokssorte	% N
Gewöhnlicher Gasretortenkoks . . .	1,375
Ofenkoks aus Bienenkorböfen . . .	0,511
„ „ Simon-Carves-Öfen .	0,384

Hieraus folgt, daß die starke Hitze von kurzer Dauer aber schneller Anheizung in den Gasretorten für die Zersetzung gewisser, sehr stabiler Stickstoffverbindungen der Kohle weniger wirksam ist, als bei langsamerer Anheizung die etwa gleich hohe, aber lang anhaltende Temperatur des Simon-Carves-Ofens. Nach J. Parry[2]) enthält harter Koks stets mehr Stickstoff, als weicher.

Je rascher die Kohle im Koksofen angeheizt wird, desto mehr Stickstoff bleibt im Koks zurück; dabei sind gesetzmäßige Beziehungen zwischen Koksausbeute und Koksstickstoff, wie bei langsamer Verkokung nicht mehr festzustellen. Nach Christie werden infolge der Überhitzung der Kohle diejenigen Kohlenstickstoffverbindungen, welche bei langsamer Destillation quantitativ sich verflüchtigen, bei höherer Temperatur etwa über 750° einer ganz anderen Zersetzung unterliegen, und zwar derart, daß die Abspaltungsreaktion von NH_3 im umgekehrten Sinne beschleunigt wird, d. h. zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen dieser Verbindungen tritt eine Reaktion auf, welche zur Bildung von stark hitzebeständigen C_xN_y-Komplexen unter Befreiung des Wasserstoffs führt. Die Natur der Verbindungen, an denen der Stickstoff gebunden liegt, ist verschiedenartig, so daß bei gleicher Überhitzung nicht stets proportional gleiche Mengen des gesamten flüchtigen Stickstoffs in diese fixen Komplexe übergeführt werden.

Von den beiden Hauptgruppen der Stickstoffverbindungen in der Steinkohle liefert nach Christie die eine bei jeder Anheizgeschwindigkeit stets nur fixe Koksstickstoffverbindungen, während die andere je nach der Destillationsart mehr oder weniger auch in flüchtige stickstoffhaltige Komplexe übergeht; erstere Verbindungen bezeichnet Christie als „Kohlenstoffnitride". Die Umwandlung der Kohlenstickstoffverbindungen in Kohlenstoffnitrite beginnt gegen 750° und ist bei ca. 800° beendet; bis 920° ist dann der Einfluß der Wärmebehandlung auf die Zerlegung der Kohlenstoffnitride gering, während mit weiterer Temperaturerhöhung gemäß folgender Tabelle Christies die Stickstoffaustreibung aus dem Koks wieder beschleunigt wird.

---

[1]) Watson Smith, Journ. Chem. Soc. **257**, 144; auch Chem.-Ztg. **36**, 635.
[2]) J. Parry, l. c.

Einfluß der Wärmebehandlung auf die Stickstoffverflüchtigung aus dem Koks.

Dauer der Wärmebehandlung	Temperatur °	N im Koks vor der Erhitzung %	N im Koks nach der Erhitzung %	N-Verlust in % des Ges.-N	Stündlicher N-Verlust in % des Ges.-N
12 Std.	850	1,58	1,61	—	—
15 „	950	1,76	1,41	15	1
34 „	1380	1,67	0,33	80	2
7 „	1450	1,32	0,48	63	9
$2^1/_2$ „	1800—1900	1,67	0,21	87	35

Auch beim einzelnen Koksstück zeigt sich der Einfluß der Wärmebehandlung während der Verkokung, insofern der Koks direkt an der Heizwand der Öfen, der also rascher angeheizt wird, mehr Stickstoff aufweist, als der entfernter liegende, d. h. langsamer angeheizte. So fand Christie bei direkt an der Heizwand liegendem Koks 1,69% N und bei 14 cm von ihr entfernt liegendem 1,58% N.

Gemeiniglich ist der Stickstoff nur in Mengen von 0,4—1,5% im Koks vorhanden, wenn auch höhere Gehalte als 1,5% nicht zu den Seltenheiten gehören. Je schärfer der Koks gebrannt ist, desto geringer stellt sich sein Stickstoffgehalt. Hilgenstock[1]) fand in silberhellem, festem Koks nur:

0,087%	N in Probe	I
0,088	„	II
0,287	„	III
0,227	„	IV.

Aber selbst der bestgebrannte Koks enthält stets noch Stickstoff, wie die Ammoniakentwicklung beweist, welche durch Einleiten von Wasserdampf in eine mit Koks gefüllte Verbrennungsröhre leicht nachgewiesen werden kann. Koks aus dem Hochofengestell entnommen, weist keinen Stickstoff mehr auf, da er bei der dort herrschenden Temperatur ausgetrieben wird.

Ob der Stickstoff des Koks zum Teil von den anorganischen (basischen) Bestandteilen der Asche gebunden sei, etwa als Mg_3N_2 oder $Mg(CN)_2$, steht nicht fest, wenigstens liegt ein exakter Nachweis bisher nicht vor; nicht minder hat man auch den Nachweis des Vorhandenseins von KCN oder $Fe(CN_2)$ im Koks noch nicht erbracht.

Wenn man Kokskohle nach dem spezifischen Gewicht mittels einer Lösung von Kalziumchlorid fraktioniert, so tritt gemäß nachstehenden Untersuchungen des Verfassers ein Sinken des Stickstoffgehaltes mit fallendem spezifischen Gewicht in den Fraktionen 5—8 hervor. Auffällig erscheint aber auch, daß die Fraktionen mit hohem Aschengehalt (Fraktion 1—4) verhältnismäßig mehr Stickstoff enthalten als die

[1]) Stahl und Eisen 1885, S. 420.

aschenärmeren Fraktionen 6—8. Beim Verkoken wird wahrscheinlich dieser Stickstoff nicht als Ammoniak erhalten werden, weil diese Kohlepartikelchen gleichzeitig einen hohen Eisengehalt haben und Eisenoxyd das Ammoniakausbringen erniedrigt.

Einfluß der Asche auf den Stickstoffgehalt der Kohle.

Fraktion	Rohkohle	1	2	3	4	5	6	7	8
% reine Kohlesubst. (100—Asche) . .	93,42	65,62	91,89	95,48	97,46	97,92	98,76	99,26	99,50
% N in der Kohle (+ Asche) . . .	1,224	0,856	1,001	1,216	1,212	1,238	1,209	1,205	1,210
% N in der reinen Kohlesubstanz . .	1,310	1,304	1,288	1,274	1,244	1,264	1,225	1,212	1,206
Asche in der Kohle	6,58	34,38	8,02	4,52	3,54	2,08	1,24	0,74	0,50
Fe in der Kohle . .	1,037	5,075	1,497	0,948	0,652	0,434	0,295	0,233	0,119
Spez. Gew. der Kohle	1,317	1,690	1,370	1,357	1,335	1,313	1,293	1,281	1,274

Hinsichtlich des Ammoniakstickstoffs, d. h. des gebundenen, aber während des Verkokungsprozesses vertreibbaren Stickstoffs der Steinkohle nimmt Christie[1]) an, daß der allergrößte Teil dieses flüchtigen Stickstoffs fünfwertig gebunden in der Kohle vorkommt und daß die bei der Verkokung bis etwa 800° sich zersetzenden Stickstoffverbindungen der Kohle zumeist aus substituierten Ammoniumsalzen hervorgegangen sind, vom Type $R-NH_3$ (wo R einen Rest, bzw. zwei gleiche oder zwei ungleiche Reste darstellt), welche durch Anlagerung von Aminen bzw. Aminobasen an Humussäuren entstanden sind, etwa nach der Gleichung:

$$R_1 - COOH + H_2N - R_2 = R_1 - COO - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{N}}\!\!<^{H}_{R_2}$$

wo R_1 und R_2 beliebig verschiedene Reste darstellen.

Proportionale Beziehungen zwischen dem Stickstoffgehalt der Kohle und der Ammoniakausbeute existieren nicht; so ergibt z. B. in nachstehender Untersuchung von Knublauch[2]) die westfälische Kohle I mit dem höchsten Stickstoffgehalt (1,55%) die geringste Ammoniakausbeute:

	N auf Kohle bezogen			Vom N in %		
	Westfälische Kohle I	Westfälische Kohle II	Saarkohle	Westfälische Kohle I	Westfälische Kohle II	Saarkohle
im Koks . . .	0,4660	0,5260	0,7510	30,0	35,6	63,9
„ Gas	0,8560	0,6964	0,1896	55,0	47,1	16,1
„ Ammoniak .	0,1850	0,2086	0,1874	11,9	14,1	15,9
„ Zyan	0,0268	0,0268	0,0480	1,8	1,8	4,1
„ Teer	0,0212	0,0212		1,3	1,4	
Sa. N	1,5500	1,4790	1,1760	100,0	100,0	100,0

[1]) Christie, l. c.

[2]) Stahl und Eisen 1896, I, S. 314.

Untersuchungen von W. Jicinsky[1]) bestätigen die Angaben Knublauchs, wie dies aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist; vgl. im besonderen Ostrauer Kohle von Flöz Johann mit Ostrauer Kohle von Flöz Adolf.

Tabelle II.

Grube oder Flöz		Gesamt-Stickstoffgehalt in % der lufttrockenen Kohle	Hiervon zur Ammoniakgewinnung verwendbarer Stickstoff: vom Gesamt-Stickstoffgehalt	Hiervon zur Ammoniakgewinnung verwendbarer Stickstoff: in % der Kohle	Gibt Ammoniak in % der Kohle	Umgerechnet auf Ammoniumsulfat	Gewinnbarer Teer in %
Zeche Kaiserstuhl	Westfalen	1,39	0,144	0,200	0,244	0,94	3,4
„ Pluto	Westfalen	1,45	0,146	0,212	0,258	1,00	
„ Wilhelmine	Westfalen	1,77	0,142	0,252	0,306	1,18	
Flöz Johann	Ostrau	1,31	0,140	0,184	0,244	0,94	1,7
„ Adolf	Ostrau	1,76	0,126	0,222	0,270	1,04	1,7
„ Günther	Ostrau	1,43	0,120	0,172	0,210	0,81	1,3
„ Franziska	Ostrau	1,52	0,089	0,135	0,165	0,64	2,6
„ Juliana	Ostrau	1,30	0,134	0,175	0,213	0,82	1,8
Oberschlesien, Durchschnitt		2,49	0,188	0,296	0,360	1,40	3,6
Zeche Friedenshoffnung	Niederschlesien	unbek.	unbek.	0,168	0,204	0,79	3,0
„ Karl, Georg u. Victor	Niederschlesien	„	„	0,148	0,180	1,69	2,5
England, Durchschnitt		1,40	0,167	0,235	0,286	1,11	3,12

Der Prozentsatz an Stickstoff, der unter gleichen Verkokungsbedingungen im Koks zurückbleibt, wird durch Einwirkung der Luft beim Lagern der Kohle mehr oder weniger beeinflußt; es ändert sich die Zusammensetzung der Kohlenstoff-Stickstoff-Verbindungen in der Kohle. Nach Anderson und Roberts[2]) erhöhte sich der Stickstoffgehalt beim Koks aus schottischer Kokskohle nach zehnmonatigem Lagern an atmosphärischer Luft derart, daß ein Ammoniakverlust von über 25% bei der Verkokung eintrat. Es enthielt:

	N ursprünglich	N nach 10 Monaten
Koks aus Bamock burn Main coal	1,80%	2,10%
„ „ Kilsyth coking coal . .	1,79%	2,244%

Zur Verringerung des Koksstickstoffgehaltes und Erhöhung der Ammoniakausbeute sind verschiedentlich Vorschläge gemacht worden[3]). Es sei hier nur auf den Einfluß von Kalk und Wasserdampf hingewiesen. Kalk erhöht zwar die Ammoniakausbeute, aber beeinflußt nicht den Koksstickstoff, weil er nur auf die flüchtigen Stickstoffverbindungen, z. B. Teerbasen, ammoniakabspaltend wirkt. Durch Behandlung mit Wasserdampf erhielten Dr. C. Otto & Co.

[1]) W. Jicinsky, l. c.
[2]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1901, II, S. 1075.
[3]) Vgl. Rau, l. c.

bei 600° eine Ammoniakzunahme von 23—33%, bei 700° von 51 bis 71%, bei 800° von 63—75% und bei 900° von 52—63%.

Was die Abspaltungstemperatur des Ammoniakstickstoffs anbelangt, so fanden Anderson u. Roberts[1]), daß der Anfangspunkt der Ammoniakentwicklung bei den Kokskohlen höher liegt als bei den Gaskohlen, nämlich bei 400—500° C, während bei den Gaskohlen schon von 333° C an sich alkalische Dämpfe entwickeln. Bei westfälischer Kohle mit 1,34 % N stellten Dr. C. Otto & Co. auch schon bei noch niedrigerer Temperatur Ammoniakbildung fest, wie die folgende Zusammenstellung ergibt:

Untersuchungen über den Ammoniakstickstoff der Kohle von Dr. C. Otto & Co.

Auf Kohle berechnet:	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
N im Koks . . . %	1,340	1,322	1,320	1,318	1,180	0,995	1,006	0,930
N im Ammoinak %	0,007	0,009	0,012	0,021	0,073	0,278	0,284	0,282
Sa.	1,347	1,331	1,332	1,339	1,253	1,273	1,290	1,212
Gegen den N-Gehalt der Kohle	+0,007	—0,009	—0,008	—0,001	—0,087	—0,067	—0,050	—0,128
N im Koks in % des Ges.-N der Kohle .	100,00	98,66	98,51	98,36	88,06	74,25	75,08	69,40
N im Ammoniak in % des Ges.-N der Kohle	0,52	0,67	0,90	1,57	5,45	20,75	21,19	21,05

Verfasser[2]) untersuchte die Stickstoffverteilung bei der Destillation unter gleichen Verhältnissen für oberschlesische, westfälische und niederschlesische Kohle mit folgenden Ergebnissen.

Tabelle III.

Gewichtsprozente Stickstoff bezogen auf aschefreie, trockene Kohle.

A. Oberschlesische Kohle

mit 6,63% Asche und 1,396 Stickstoff (bezogen auf trockene, aschenfreie Kohle).

Temperatur	Als Ammoniak	Als Blausäure	Im Teer	Frei im Gas (Diff. gegen 1,396)	Im Koks
		a) Korngröße 2—2,5 mm			
600°	0,1091	0,0035	0,0296	0,2530	1,008
700°	0,2531	0,0092	0,0509	0,1694	0,9134
800°	0,2971	0,0122	0,0485	0,1496	0,8886
850°	0,3306	0,0155	0,0520	0,1446	0,8533
900°	0,3367	0,0166	0,0579	0,1695	0,8153
1000°	0,3232	0,0171	0,0573	0,3007	0,6977
1100°	0,3223	0,0183	0,0517	0,4259	0,5778
1200°	0,3189	0,0198	0,0588	0,6295	0,3690

[1]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1901, II, S. 1075.

[2]) Oskar Simmersbach — Vortrag vor der Kokereikommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Dezember 1913.

Tabelle III (Fortsetzung).

Temperatur	Als Ammoniak	Als Blausäure	Im Teer	Frei im Gas (Diff. gegen 1,396)	Im Koks
		b) Korngröße 6—10 mm			
850°	0,3316	0,0155	0,0491	0,2188	0,7810
900°	0,3377	0,0172	0,0485	0,2345	0,7581
1000°	0,3168	0,0176	0,0473	0,3320	0,6823

B. Westfälische Kohle

mit 5,70% Asche und 1,391 N (bezogen auf trockene, aschenfreie Kohle).

Temperatur	Als Ammoniak	Als Blausäure	Im Teer	Frei im Gas	Im Koks
		Korngröße 2—2,5 mm			
800°	0,2709	0,0106	0,0266	0,0819	1,0018
850°	0,3081	0,0153	0,0247	0,0686	0,9751
900°	0,2775	0,0154	0,0224	0,1391	0,9374
1000°	0,2731	0,0174	0,0260	0,2997	0,7756

C. Niederschlesische Kohle

mit 6,21% Asche und 0,965 N (bezogen auf trockene, aschenfreie Kohle).

Temperatur	Als Ammoniak	Als Blausäure	Im Teer	Frei im Gas	Im Koks
		Korngröße 2—2,5 mm			
850°	0,2388	0,0144	0,0254	0,0340	0,6428
900°	0,2602	0,0155	0,0264	0,0486	0,6147
1000°	0,2461	0,0180	0,0251	0,1517	0,5245

Tabelle IV.

Stickstoffgehalt der aschenfreien, trockenen Kohle = 100%.

A. Oberschlesische Kohle

(1,396% N = 100).

Temperatur	Als Ammoniak	Als Blausäure	Im Teer	Als freier Stickstoff im Gas	Im Koks
		a) Korngröße 2—2,5 mm		(Fig. 31)	
600°	7,81	0,25	2,12	18,13	71,69
700°	18,13	0,66	3,65	12,13	65,43
800°	21,28	0,87	3,47	10,73	63,65
850°	23,68	1,11	3,72	10,37	61,12
900°	24,12	1,19	4,15	12,14	58,40
1000°	23,15	1,23	4,11	21,53	49,98
1100°	23,09	1,31	3,70	30,51	41,39
1200°	22,84	1,42	4,21	45,10	26,43
		b) Korngröße 6—10 mm			
850°	23,75	1,11	3,52	15,67	55,95
900°	24,19	1,23	3,47	16,81	54,30
1000°	22,69	1,26	3,39	23,79	48,87

Tabelle IV (Fortsetzung).

Temperatur	Als Ammoniak	Als Blausäure	Im Teer	Als freier Stickstoff im Gas	Im Koks
B. Westfälische Kohle (1,391% N = 100).					
		Korngröße 2—2,5 mm			
800°	19,46	0,76	1,92	5,88	71,98
850°	22,14	1,10	1,77	4,93	70,06
900°	19,94	1,11	1,61	9,99	67,35
1000°	19,61	1,25	1,87	21,54	55,73
C. Niederschlesische Kohle (0,965% N = 100).					
		Korngröße 2—2,5 mm			
850°	24,74	1,49	2,63	4,56	66,58
900°	26,95	1,61	2,73	5,04	63,67
1000°	25,49	1,87	2,60	35,71	54,33

Fig. 31.
Stickstoff-Verteilung bei oberschlesischer Kohle.

Tabelle V.

Stickstoffgehalt des Koks und Sulfatausbeute.

Temperatur	Stickstoffgehalt des aschenhaltigen Koks in Gew. %	Stickstoffgehalt der aschenfreien Koks-substanz in Gew. %	Ausbeute an $(NH_4)_2SO_4$ in Gewichtsprozenten der trockenen, aschenfreien Kohle.
	A. Oberschlesische Kohle.		
	a) Korngröße 2—2,5 mm		
600°	1,273	1,399	0,515
700°	1,218	1,345	1,194
800°	1,205	1,334	1,405
850°	1,187	1,317	1,562
900°	1,139	1,265	1,588
1000°	0,997	1,109	1,525
1100°	0,830	0,924	1,520
1200°	0,529	0,593	1,504
	b) Korngröße 6—10 mm		
850°	1,096	1,216	1,564
900°	1,076	1,209	1,592
1000°	1,015	1,118	1,494
	B. Westfälische Kohle.		
	Korngröße 2—2,5 mm		
800°	1,275	1,389	1,277
850°	1,243	1,340	1,453
900°	1,204	1,311	1,309
1000°	1,091	1,007	1,288
	C. Niederschlesische Kohle.		
	Korngröße 2—2,5 mm		
850°	0,849	0,927	1,126
900°	0,805	0,892	1,127
1000°	0,700	0,745	1,161

Das Maximum des Ammoniakausbringens der oberschlesischen Kokskohle liegt bei 900°. Die Korngröße der Kohle hat weder auf die Temperaturlage des Maximums noch auf seine Höhe Einfluß. Bei noch höherer Temperatur scheint das grobe Korn den Ammoniakzerfall zu beschleunigen. Bei 1000° erfolgt ein stärkeres Zurückgehen des Ammoniakausbringens (Tabelle III).

Der Blausäuregehalt steigt mit der Temperatur; sein Maximum ist bei 1200° anscheinend noch nicht erreicht. Die grobstückige Kohle bringt bei 900° und 1000° eine kleine Erhöhung der Blausäurebildung, während bei 850° noch kein Unterschied vorliegt. Die Zahlen für Stickstoff im Teer schwanken etwas, was sowohl auf die wechselnde

Teerzersetzung als auch auf die Schwierigkeiten der restlosen Gewinnung des Teers zurückzuführen ist. Das Maximum liegt entschieden bei rund 4% des Gesamtstickstoffs bei der feinkörnigen Kohle, während die gröbere Kohle einen Teer mit nur 3,5% gibt. Die feinkörnige Kohle hält mehr Stickstoff im Koks zurück und läßt bis 900° weniger in elementarer Form in das Gas übergehen als die grobstückige; bei 1000° nähern sich die Werte mehr.

Die Stickstoffgehalte des Koks aus der groben Kohle, bezogen auf trockenen, aschenfreien Koks, stellten sich bedeutend niedriger als die betreffenden Zahlen für feinkörnige Kohle.

Bei der westfälischen und der niederschlesischen Kohle liegt das Maximum des Ammoniakausbringens niedriger als bei der oberschlesischen, nämlich bei 850°. Der Blausäuregehalt steigt auch hier mit zunehmender Temperatur.

Für Saarkohle haben Meyer und Altmayer die Entwicklung von Ammoniak und Zyan während der Entgasung studiert; sie erhielten bei Heinitzkohle mit 1,13% N folgende Stickstoffverteilung[1]):

Temperatur	Anheizdauer i. Min.	N in % des Gesamtstickstoffs				N im Koks
		als NH_3	als HCN und im Teer	als Element	im Koks	%
600°	30	10,6	11,87	5,13	72,4	1,18
700°	40	19,6	2,32	7,98	70,1	1,16
800°	54	21,7	3,67	9,43	65,2	1,125
900°	75	20,8	1,49	15,61	62,1	1,08

Bei der Saarkohle zeigt sich also der Höhepunkt der Ammoniakentwicklung noch niedriger wie bei der westfälischen, nämlich bei 800°.

Beim Überleiten von Ammoniakgas über Koks stellte Verfasser folgende Zersetzung des Ammoniaks bei Temperaturen von 700—1200° fest. (Vgl. auch Abb. 32.)

Tabelle VI.

	Temperatur der 10 cm langen Koksschicht °C	Dauer des Versuchs in Minuten	Dauer der Einwirkung des heißen Kokses in Sekunden	Angewendetes trockenes NH_3-Gas in ccm	Im Wasserstoff und Stickstoff wurden zersetzt ccm NH_3-Gas	In Blausäure wurden umgewandelt ccm NH_3	Unzersetzt blieben ccm	Unzersetztes NH_3-Gas in % der angewendeten Menge	Zersetztes NH_3-Gas in % (die Blausäure wurde als zersetzt in Rechnung gestellt)
1.	700	27 Min. 21 Sek.	0,66	14889	3541	9	11339	76,16	23,84
2.	700	60	1,68	10991	4725	7	6259	56,95	43,05
3.	700	60	3,44	4691	2915	5	1771	37,75	62,25
4.	700	60	3,75	5118	1918	2	3198	62,48[2])	37,52
5.	750	60	1,05	17598	6412	14	11172	63,48	36,52
6.	750	60	1,70	9734	4988	16	4730	48.59	51,41

[1]) Vgl. Bertelsmann, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie Bd. I, S. 47.
[2]) NH_3 — Gas feucht.

Tabelle VII.

Temperatur der 10 cm langen Koksschicht °C		Dauer des Versuchs in Minuten	Dauer der Einwirkung des heißen Koks in Sekunden	Angewendetes trockenes NH_3-Gas in ccm	Im Wasserstoff und Stickstoff wurden zersetzt ccm NH_3-Gas	In Blausäure wurden umgewandelt ccm NH_3	Unzersetzt und unverändert blieben ccm	Unzersetztes NH_3-Gas in % der angewendeten Menge	Zersetztes NH_3-Gas in % der angewendeten Menge (HCN = zersetzt angenommen)
1.	700	60	1,68	10991	4725	7	6259	56,95	43,05
2.	750	60	1,70	9734	4988	16	4730	48,59	51,41
3.	800	60	1,57	7968	7188	34	746	9,36	90,64
4.	850	60	1,24	9479	8737	45	697	7,35	92,65
5.	900	60	1,31	8645	8102	69	474	5,48	94,52
6.	1000	60	0,84	9534	9433	30	71	0,75	99,25
7.	1100	45	0,80	8791	8754	17	20	0,23	99,77
8.	1200	30	0,70	6210	6199	7	4	0,06	99,94

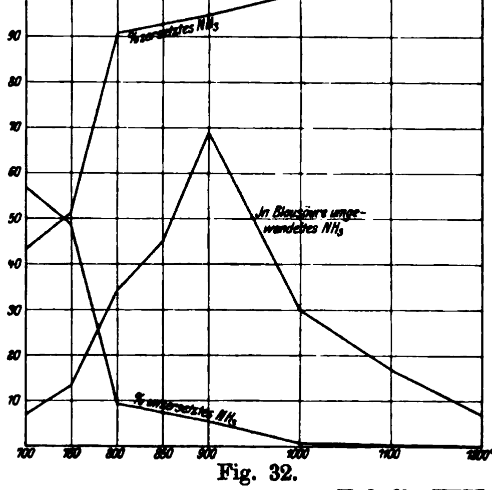


Fig. 32.

Den Einfluß des Wasserdampfs auf die Überführung des Koksstickstoffs in Ammoniak kennzeichnen treffend die folgenden Untersuchungen mit Saarkohle[1]):

Tabelle VIII.

	Dauer der Versuche Stunden	Ammoniakausbeute in Prozenten des Gesamtstickstoffs bei Temperaturen von 600°	700°	800°	900°
Entgasung	3	10,83	19,17	21,38	20,57
Wasserdampf	6	13,04	20,85	23,12	23,84
	9	3,17	8,53	9,64	5,35
	12	1,84	5,10	6,12	2,21
	15	0,17	3,17	3,71	—
	18	—	1,50	2,14	—
	21	—	—	1,12	—
Gesamtammoniak in % des N in der Kohle		29,05	58,32	67,23	51,97

[1]) Meyer und Altmayer, Journ. f. Gasbel. 1907, S. 52.

Die Hauptmengen an Ammoniak entstehen hiernach in den ersten 6 Stunden der Wasserdampfdestillation; sie stellen sich auf Gesamtammoniakausbeute bezogen wie folgt:

bei 600° = 56%
700° = 54
800° = 49
900° = 56

Die nach dreistündiger Destillation einschließlich sechsstündiger Wasserdampfbehandlung erhaltenen Ammoniakmengen betragen in Prozenten des Gesamtstickstoffs:

bei 600° = 27,04 %
700° = 48,55
800° = 54,14
900° = 49,76

Bei Kohle von der Ilseder-Hütte fanden die Verfasser in den ersten sechs Stunden des Einführens von Wasserdampf ebenfalls gemäß folgender Tabelle über 50% Ammoniak auf Prozente der Gesamtammoniakausbeute bezogen:

Kohle der Ilseder-Hütte.

	Dauer der Versuche Stunden	Ammoniakausbeute in Prozenten des Gesamtstickstoffs bei Temperaturen von 600°	700°	800°	900°
		I.			
Entgasung	2	5,59	12,31	15,61	15,13
Wasserdampfzusatz . . .	6	11,15	16,50	19,53	23,45
	9	3,72	11,04	11,42	18,15
	12	1,75	6,54	7,51	4,36
	15	0,43	3,05	3,22	1,62
	18	—	1,42	2,46	—
	21	—	0,59	1,35	—
	24	—	—	0,88	—
	27	—	—	0,71	—
		22,64	51,45	62,69	62,71
		II.			
Entgasung	3	6,47	14,47	15,31	17,14
Durch Wasserdampfzusatz (wie oben)		26,43	55,52	59,34	54,44
Sa. Ammoniak		32,90	70,99	74,65	71,58
		III.			
Entgasung	3	12,04	13,81	19,80	17,19
Durch Wasserdampfzusatz (wie oben)		27,86	57,44	53,38	44,66
Sa. Ammoniak		30,90	71,25	73,18	61,85

Es lassen sich aus diesen Untersuchungen folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Ammoniakbildung erfolgt in der Hauptsache erst bei einer Temperatur, bei einer das Backen der Kokskohle schon beendet ist[1]).
2. Die Ammoniakbildung erreicht ihren Höhepunkt nicht bei einer für alle Kohlen gleich hohen Temperatur.
3. Diese Temperaturhöhe hängt ab von der Natur der Stickstoffverbindungen in der Kohle und wechselt zwischen 800 und 900°.
4. Der Zerfall des Ammoniaks, der an sich, d. h. bei konzentriertem Ammoniak schon bei 750° wesentlich und bei 800° fast ganz erfolgt, tritt infolge der bei der Steinkohlenvergasung stattfindenden Verdünnung merklich erst bei 900° in die Erscheinung und wächst mit steigender Temperatur.
5. Die Bildung von Zyanwasserstoff wächst mit der Ammoniakmenge und der Zunahme der Temperatur.
6. Die Menge des Zyanwasserstoffs macht bei der Steinkohlenverkokung etwa 1,2% des Gesamtstickstoffs der Kohle aus und etwa 5% des Ammoniaks.
7. Wasserdampf wirkt schädlich auf die Zyanbildung, dagegen günstig auf die Ammoniakausbeute.
8. Die Gasgeschwindigkeit hemmt die Ammoniakzersetzung und fördert die Zyanbildung.
9. Die Korngröße der Kohle hat weder auf die Temperaturlage des Maximums der Ammoniakausbeute noch auf seine Höhe Einfluß.

VII. Physikalische Eigenschaften des Koks.

Festigkeit. Als man Holzkohle durch Koks ersetzte, behielt man anfang die Holzkohlenöfen in ihrer Form und Größe bei. Da dieselben nur eine geringe Höhe besaßen und mit kalter oder nur mäßig erwärmter Luft gespeist wurden, so suchte man einen leichten und porösen Koks darzustellen, dessen physikalische Eigenschaften von denen vegetabilischer Brennmaterialien nicht sehr verschieden waren.

Die geringe Widerstandsfähigkeit dieser Koks schränkte naturgemäß den Betrieb sehr ein; sobald man daher denselben energischer führte, mußte jenem Nachteil abgeholfen werden. Bei den heutigen großen Hochöfen, welche unter hohem Druck mit Luft von 700°—800° angeblasen werden und in 24 Stunden bis zu 300 t Roheisen produzieren, muß dann auch der Koks vor allem fest sein.

Man hört vielfach die Meinung vertreten, daß Hochofenkoks sehr hart sein müsse, um die Last der Beschickungssäule des Hochofens

[1]) Vgl. auch Hilgenstock, Journ. f. Gasbel. 1902.

auszuhalten. Indessen zeigen Zahlenrechnungen[1]) die Unhaltbarkeit dieser Grundlage.

Setzt man 1 cbm Koks = 500 kg und
1 cbm Erz + Zuschlag = 2000 kg,

so beanspruchen bei 3 Gewichtsteilen Möller auf 1 Gewichtsteil Koks

500 kg Koks = 1 cbm Raum
1500 kg Möller = 0,75 cbm Raum

2000 kg = 1,75 cbm Raum; es wiegt also

$$1 \text{ cbm Möller} = \frac{2000}{1{,}75} = 1143 \text{ kg},$$

d. h. bei einem Hochofen von 25 m Höhe kommen demnach bei einer Beschickungssäule von der Höhe des Ofens = 25 m auf 1 qm Grundfläche 25 · 1143 kg = 28575 kg, entsprechend einem Druck von nicht einmal 3 kg pro qcm, d. h. viel weniger, als selbst die geringste Druckfähigkeit des Koks zuläßt, wie nachfolgende Tabelle[2]) erkennen läßt:

Ruhrkoks von	Festigkeit
Zeche Zollverein	158 kg/qcm
„ Schlägel und Eisen	200 „
„ Mansfeld	140 „
„ Holland	119 „
„ Minister Achenbach	89 „
„ Berneck	158 „
„ Achenbach	237 „
„ Heinitz — ungestampft	60 „
„ „ gestampft	120—140 „

Oberschlesischer Gaskoks zeigte nach Untersuchungen im Kokereilaboratorium der Breslauer Technischen Hochschule folgende Festigkeitswerte, die zum Teil gutem Hochofenkoks entsprechen:

101 kg/qcm 118 kg/qcm 135 kg/qcm 151 kg/qcm 154 kg/qcm

Holzkohle	33,2 kg
Holzkohle[3])	49,2 kg
Torfkohle	63,6 kg
Torfkoks[4])	298 kg

Durch das Stampfen erhöht sich also die Festigkeit um ca. 100%, und gleichzeitig erhält man bei Saarkoks 2—3% mehr Großkoks. Über die Festigkeit von amerikanischem Koks gibt die folgende Tabelle nähere Auskunft:

[1]) Oskar Simmersbach, Die Fortschritte der Koksfabrikation im Saargebiet. Stahl und Eisen 1905, Nr. 23.

[2]) Oskar Simmersbach, l. c.

[3]) Dierfeld, Dinglers polyt. Journ. 1910, 12. März.

[4]) Aus Briketts nach dem Eckenbergschen Verfahren hergestellt. Stahl und Eisen 1909, S. 918.

Tabelle I.

	Connellsville (Hüssener Koks)	Connellsville (OttoHoffmann-Koks)	Semet Solvay Syracuse N. Y.	Connellsville Standardkoks	Blocton Ala.	Pineville Ky.	Big Stone Gap. Va, 48 std.	Big Stone Gap. Va, 72 std.	Monongah, W. Va	Poccahontas, Va	Cumberland Tenn.
Physikalische Beschaffenheit:											
in 1 cbzoll sind g: trocken	14,99	17,57	15,43	12,51	14,32	13,31	11,89	12,20	12,63	15,67	14,88
naß	23,73	22,62	24,18	21,62	22,52	19,19	21,18	21,02	22,05	23,53	22,31
in 1 cbfuß sind ℔: trocken	57,13	66,93	58,12	47,69	54,56	50,71	45,31	46,49	48,11	59,68	56,68
naß	89,45	86,18	91,92	82,20	85,80	75,82	80,70	80,09	84,02	89,64	85,00
Kokssubstanz Vol.-%	48,24	69,17	49,49	43,93	49,47	59,80	43,34	46,22	42,33	52,07	50,39
Porenraum Vol.-%	51,76	30,83	50,51	56,07	50,03	40,20	56,66	53,78	57,67	47,93	49,61
Druckfestigkeit pro cbzoll in ℔	1548	2808	1480	1160	1636	1096	980	1304	1224	944	1724
Härte	3,1	3,3	3,0	3,0	2,6	2,5	2,5	2,7	3,2	2,5	2,9
Spez. Gewicht	1,89	1,90	1,90	1,80	1,75	1,37	1,67	1,61	1,82	1,83	1,81
Chemische Zusammensetzung:											
Kohlenstoff	86,38	85,60	86,66	86,88	92,76	91,50	92,05	93,81	89,77	92,69	87,15
Feuchtigkeit	0,03	0,12	1,25	0,79	0,15	0,43	0,29	0,63	0,23	0,35	0,91
Asche	13,08	12,26	10,48	11,54	6,94	6,36	5,60	3,63	9,80	5,88	10,32
Schwefel	0,630	0,520	0,77	0,695	0,74	0,61	0,74	1,01	0,97	0,74	0,97
Phosphor	0,015	0,006	0,018	0,005	0,007	0,013	0,009	0,005	0,029	0,006	0,014
Flüchtige Bestandteile	0,51	2,02	1,61	1,31	0,81	1,04	1,32	1,93	0,80	0,34	1,62

Nach Fulton zusammengestellt.

Hieraus folgt, daß nicht die Zerdrückbarkeit, sondern die Zerreiblichkeit der Brennstoffe von Einfluß auf die Höhe des Hochofens ist.

Die Zerreiblichkeit des Koks liegt zunächst in der Beschaffenheit der Porenwände des Koks, d. h. der Kohlenstoffsubstanz begründet. Koks erscheint mehr oder weniger porig in seiner Struktur; die Poren sind nichts anderes als die Kanäle, durch welche die beim Verkoken gleichzeitig mit dem Koks entstehenden flüchtigen Produkte entweichen. Sind die Wände der Porenräume hart, so nennen wir den Koks gemeiniglich „hart", sind dieselben weich, so heißt der Koks „weich".

Andererseits hängt die Zerreiblichkeit von der Dichtigkeit des Koks ab, d. h. von der Größe der Porenräume, insofern bei gleicher Härte der Porenwände ein dichter Koks weniger zerreiblich ist als ein poröser Koks — falls nicht bei letzterem die nachteilige Einwirkung der großen Porenräume durch größere Dicke der Porenwandungen wieder ausgeglichen wird.

Gemäß nachstehender Tabelle stellt sich die Festigkeit des Ruhrkoks wie folgt:

Berücksichtigung der Porosität [nach Ott][1])

Durchschnittsporosität	Durchschnittsfestigkeit
48—56%	124 kg/qcm

und zwar bei

Porosität unter	46%	Festigkeit = 155
„ „	46 —48%	„ = 155
„ „	48 —50%	„ = 129
„ „	50 —$52^1/_2$%	„ = 137
„ „	$52^1/_2$—$54^1/_3$%	„ = 150
„ „	$54^1/_3$—$55^2/_3$%	„ = 117
„ „	$55^2/_3$—$58^1/_2$%	„ = 114
„ „	59 —$65^1/^1$%	„ = 97

Im allgemeinen zeigt daher der dichteste Koks die größte mittlere Festigkeit und der poröseste die niedrigste; doch gibt es auch Ausnahmen, so zeigte nach demselben Verfasser

dichter Koks mit nur	37,88% Porenraum	68 kg	Festigkeit und
poröser „ „ „	61,47% „	156 kg	„

Druckfestigkeit von Holzkohle[2])

	längs der Faserrichtung	senkrecht zur Faserrichtung
Birkenkohle	204,0 kg/qcm	24,8 kg/qcm
Fichtenkohle	81,1 „	11,3 „
Tannenkohle	52,3 „	8,1 „

[1]) Ott, l. c.

[2]) E. Juon, Stahl und Eisen 1904.

Dieser große Unterschied der Druckfestigkeit erklärt sich durch die Form der langestreckten und durchlässigen Porenkanäle bei den Holzkohlen; beim Koks macht sich kein derartiger Unterschied bemerkbar, weil dort die Poren meist nach jeder Richtung hin abgeschlossene Räume mit undurchlässigen Wänden darstellen.

Hiernach regelt die Zerreiblichkeit auch das Verhältnis der Stückgröße bei den verschiedenen Koksarten. Je dichter der Koks ist, desto größere Stücke können angewandt werden, während poröser Koks unter gleichen Verhältnissen eine geringere Stückgröße verlangt.

Den bestimmenden Einfluß auf die Reibungswiderstandsfähigkeit besitzt die Härte der Porenwände des Koks. Es kann harter Koks eine sehr geringe Zerreiblichkeit zeigen, ohne im geringsten dicht zu sein, dagegen muß dichter Koks auch stets hart sein, falls er brauchbar sein soll.

Der Nachteil der Zerreiblichkeit des Koks zeigt sich schon beim Transport, wobei infolge des Umladens und Rangierens der Züge ein nicht unbeträchtlicher Teil des Koks als Lösche verloren geht. Gewöhnlich werden 6% Staub am Empfangsort noch zugestanden.

Im Hochofen drehen sich nun die Koksstücke und reiben sich mit dem Eisenerz und den Kalkstücken sowie an den Ofenwandungen. Es scheidet sich hierbei nicht nur sämtlicher an der Außenseite der Koksstücke durch die Feuchtigkeit anhaftende Koksstaub ab, sondern es lockern sich auch die Risse im Koksstück unter Bildung von Koksstaub, und es bröckeln nicht minder leicht auch kleine Teilchen ab; diese können dann mehr oder weniger mit einem Teil der Beschickung dichte Massen bilden, welche die Ofengase nicht durchlassen und so unvermeidlich Störungen des Ofenganges, unter Umständen ein Hängen der Gichten nach sich ziehen. Je länger der Weg ist, dem der zerreibliche Koks im Hochofen ausgesetzt ist, desto schärfer treten diese Erscheinungen auf, so daß zerreiblicher Koks nur in niedrigen Hochöfen verwendet werden kann.

Ein weiterer Nachteil der Zerreiblichkeit — speziell in der Weichheit der Porenwände begründet — bezieht sich auf die Art der Verbrennung im Inneren des Hochofens. Die Koks werden bei ihrer niedergehenden Bewegung von einer heißen Schicht von Kohlensäure eingehüllt. Dieses Gas besitzt die Fähigkeit, den Kohlenstoff von ca. 600° C an zu oxydieren; jedoch wird der Kohlenstoff nicht in jeder Form von der Kohlensäure in gleichem Maße angegriffen; harter Koks widersteht der zerstörenden Einwirkung derselben in höherem Grade als weicher (vgl. S. 233).

J. L. Bell[1]) fand bei weichem Koks einen um sechsmal höheren Gewichtsverlust durch Oxydation als bei hartem Koks.

John Fulton[2]) stellte bei amerikanischem Koks folgende Verluste fest:

[1]) Berg- und Hüttenm. Ztg. 1884, S. 551.

[2]) Fulton, l. c. S. 359.

Koks von	Ofensystem	Druckfestigkeit cbzoll	Gewichtsverlust durch heiße CO_2
Connellsville	Teerofen	2260	5,5%
„	Beehive	1204	9,0%
Moris Run	Teerofen	1300	11,2%
Bennington	Beehive	848	13,9%

Auch nach Versuchen Otts belief sich im allgemeinen die Festigkeit um so niedriger, je größer der Glühverlust ist, d. h. je mehr er von CO_2 angegriffen wird. Mürber Koks mit geringer Festigkeit zeigt stets auch höhere Glühverlustziffern als fester Koks. Ott stellt folgende Tabelle für Ruhrkoks aus seinen Versuchen auf:

Mittlere Festigkeit	Mittlerer Glühverlust (b. 1000°)
57 kg/qcm (weicher Koks)	6,92
74 „ „ „	5,76
91 „ „ „	4,61
128 „ „ „	4,12
150 „ „ „	3,62
172 „ (harter Koks)	3,13

Doch waren im einzelnen bei den Ottschen Versuchen gemäß nachstehender Tabelle recht große Unterschiede vorhanden, die zeigen, daß erstens bei gleicher Druckfestigkeit der Glühverlust verschieden sein kann und zweitens bei gleichem Glühverlust wiederum die Druckfestigkeit wechseln kann, daß also die Festigkeit außer vom Glühverlust auch noch von anderen Momenten abhängt.

I		II	
Druckfestigkeit kg qcm	Glühverlust %	Druckfestigkeit kg/qcm	Glühverlust %
108	4,44	120	4,00
108	5,48	133	4,00
107	3,22	141	4,00
107	6,35	200	4,05
103	2,52	121	4,06
103	5,01	98	4,09

Man bestimmt in der Praxis die Zerreiblichkeit des Koks mittels einer Trommel nebst Rüttelsieb. M. Boecker benutzte eine Trommel von 2000 mm Durchmesser und 700 mm Breite. Die Bolzenstärke betrug 20 mm und der freie Durchgang zwischen den Bolzen 40 mm. Die Trommel machte in der Mitte zehn Umdrehungen und wurde bei jeder Probe nach 75 Umdrehungen durch eine elektrisch betriebene Schaltvorrichtung stillgesetzt. In die Trommel wurden 400 kg gegabelter Stückkoks — wie dieser bei der Erzeugung fiel — eingebracht. Unter

der Trommel war ein Rüttelsieb mit vier Sieben aufgestellt. Die Maschenweite der Siebe war:

für Stückkoks 40 × 40 mm, für Nußkoks 16 × 16 mm
für Würfelkoks 24 × 24 mm, für Zunder 5 × 100 mm.

Das durch die Maschenweite 5 × 100 mm durchfallende Material ist die Okkslösche.

Bei den Boeckerschen Versuchen mit oberschlesischem und Ostrauer Koks ergab sich folgendes Resultat, das den Nachteil des oberschlesischen Koks gegenüber dem Ostrauer Koks klar erkennen läßt:

Zerreiblichkeit von	Siebmaschenweite	Ostrauer Koks %	Oberschlesischer Koks %
Stückkoks	40	82	53
Würfelkoks	24	4	9
Nußkoks	16	6	28
Zünder	5 × 10	2	3
Lösche		6	7

Verfasser stellte bei westfälischem Koks (50 kg) mittels einer Trommel von 1 m Durchmesser und 0,5 m Breite bei 100 Touren in 4 Minuten nachstehende Werte fest:

Zerreiblichkeit von westfälischem Koks

43,4	89,2%	größer als Sieb I,	Maschenweite 100 mm
18,4		„ „ „ II,	„ 80 „
27,4		„ „ „ III,	„ 40 „
2,2	10,8%	„ „ „ IV,	„ 25 „
1,2		„ „ „ V,	„ 10 „
7,4		Rückstand.	

Nasser Koks ist im allgemeinen weniger fest als trockener Koks. Es rührt dies daher, daß das Wasser auf die im Koksstück enthaltenen Salze einwirkt, bzw. sie auslaugt und dadurch die Koksmasse lockert. A. Wagner[1]) fand bei nachstehenden Versuchen als Einfluß des Wassergehaltes eine Festigkeitsabnahme von 14%.

Will man kurzerhand den diesbezüglichen Wert verschiedener Kokssorten bestimmen, so reibt man die einzelnen Koksstücke einfach aneinander; diejenige Sorte ist die beste, welche durch Abreiben am wenigsten verliert — wobei natürlich gleiche Reinheit der Koks Voraussetzung ist. Sonst bestimmt man in der Praxis die Zerreiblichkeit des Koks auf indirekte Weise, indem man die Härte der Porenwände, d. h. die Druckfestigkeit des Koks untersucht und aus den erhaltenen Tragfähigkeitsdifferenzen Schlüsse auf die Zerreiblichkeit zieht.

[1]) A. Wagner, „Ferrum" 1913.

Tabelle II.

Einfluß des Wassergehaltes auf die Festigkeit von Koks[1]).

Nr.	Scheinbares spez. Gewicht	Wirkliches spez. Gewicht	Poren in 100 ccm	Kokssubstanz in 100 ccm	Asche %	Wasser %	Verbleib im Wasser	Festigkeit p. 1 qcm
				Trockener Koks				
1	0,86	1,99	56,78	43,22	10,26	—	—	140
2	0,86	1,95	55,90	44,10	10,10	—	—	180
3	0,83	1,93	56,99	43,01	9,88	—	—	133
4	0,86	1,99	56,78	43,22	10,08	—	—	95
5	0,86	1,97	56,35	43,65	10,50	—	—	81
6	0,83	1,94	57,22	42,78	10,08	—	—	161
7	0,85	1,92	55,73	44,27	9,80	—	—	108
8	0,85	1,90	55,28	44,72	9,90	—	—	72
9	0,85	1,89	55,03	44,97	10,86	—	—	120
10	0,87	1,94	55,15	44,85	10,64	—	—	163
11	0,88	1,90	53,68	46,32	10,66	—	—	118
12	0,83	1,88	55,85	44,15	10,76	—	—	105
	0,85	1,93	55,90	44,10	10,39			130
				Nasser Koks				
13	0,84	1,93	56,48	43,52	11,22	22,4	46 Tage	142
14	0,83	1,92	56,77	43,23	10,44	21,6	46 „	135
15	0,86	1,93	55,44	44,56	10,80	21,7	46 „	140
16	0,82	1,89	56,61	43,39	11,30	23,6	46 „	66
17	0,84	1,93	56,48	43,52	10,48	19,7	46 „	175
18	0,80	1,92	58,33	41,67	10,62	24,7	46 „	78
19	0,91	1,89	51,85	48,15	10,92	23,9	62 „	80
20	0,93	1,90	51,05	48,95	11,24	20,9	62 „	117
21	0,81	1,89	57,14	42,86	11,66	24,6	62 „	64
22	0,80	1,89	57,67	42,33	10,26	23,2	62 „	87
23	0,85	1,89	55,03	44,97	11,00	22,7	62 „	80
24	0,83	1,90	56,32	43,68	10,68	22,6	62 „	99
	0,84	1,91	55,77	44,23	10,78	22,4		112
				Festigkeitsabnahme 14 %				

Gehen wir näher auf die Härte der Porenwände des Koks ein, d. h. auf die Druckfestigkeit, so finden wir, daß dieselbe abhängt von der Beschaffenheit der Kohle, dem Aschengehalt des Koks, insbesondere dem Gehalt an Kieselsäure, von der bei der Verkokung angewandten Temperatur, von der Ofenbreite und von der Garungszeit.

Natürlich bleibt der Qualität der Kohle die größte Bedeutung beizumessen, da man aus guter Kohle mit einem schlechten Ofen usw. wohl schlechten Koks herstellen kann, es jedoch unmöglich ist, guten Koks aus schlechter Kohle zu gewinnen — wenigstens bei den heutigen Methoden der Koksfabrikation. Backende Sinterkohlen oder gar Sinter-

[1]) A. Wagner, „Ferrum“ 1913.

kohlen sind kaum imstande, Koks zu liefern. Bei den Kokskohlen als solchen zeigen sich mehr oder minder große Unterschiede in der Festigkeitszahl.

Verfasser untersuchte Koks aus Kohlen der beiden geognostischen Stufen des westfälischen Kohlengebirges — Eß- und Fettkohlen, letztere wieder getrennt in leichte Kokskohle und hohe, gasreiche Fettkohle. Es ergaben:

Koks aus Eßkohle	80—115 kg	Tragfähigkeit	pro	1	qcm
„ „ leichter Fettkohle	120—160 „	„	„	1	„
„ „ bester Fettkohle	bis 175 „	„	„	1	„

Es steht also die Festigkeit des Koks in einem bestimmten Verhältnis zur Backfähigkeit der Kohle, denn die Eßkohle, welche an die magere Flözpartie grenzt, erbringt einen Koks von nur 115 kg Festigkeit pro 1 qcm. In einem Falle, wo eine bessere Eßkohle zur Verkokung gelangte, ging die Festigkeit des betreffenden Koks auf 143 kg herauf; während Koks, aus bester Fettkohle hergestellt, eine weit höhere Festigkeit besitzt, ziemlich übereinstimmend 170 kg, bei mittlerem Aschengehalt unter 9%. Koks mit 115—170 kg Tragfähigkeit stellt die größte Masse der westfälischen Produktion dar, so zwar, daß 120 kg als Regel für den Koks aus leichter Kokskohle anzusehen bleibt. Eine Reihe früherer Versuche des Westfälischen Kohlensyndikates zu Bochum haben denn auch diese Mittelzahl von 120 kg ergeben. Auch für Durhamer Koks scheint diese Zahl zu gelten.

Hoher Aschengehalt wirkt auf die Härte des Koks naturgemäß ein, jedoch kommt es vor allem auf den Kieselsäuregehalt in der Koksasche an, wie aus nachstehendem Versuche des Verfassers ersichtlich:

Tabelle III.

Ofensystem	Ofenbreite	Garungszeit Std.	Aschengehalt %	SiO_2 %	Festigkeit pro 1 qcm kg	Bemerkungen
1. Dr. Otto	600	48	10,14	66,00	98	Mittel aus 4 Versuchen
2. Dr. Otto	600	48	9,17	60,25	115	„ „ 4 „
3. Dr. Otto	500	36	9,97	25,7	160	„ „ 6 „
4. Brunck (Teerofen) .	500	36	8,11	28,36	170	„ „ 6 „
5. Dr. Otto (Teerofen)	525	48	9,2	28,59	175	„ „ 4 „
6. Dr. Otto	600	48	7,79	25,28	175	„ „ 7 „

In ähnlicher Weise gehen die Beziehungen der Festigkeit zum Kieselsäuregehalt des Koks auch aus folgenden Untersuchungen des Verfassers mit Koks verschiedener Herkunft hervor:

Tabelle IV.

Nr.	Koks- und Kohlensorten	Asche	in 100 g Koks: Porenraum ccm	in 100 g Koks: Substanzraum ccm	Volumen von 100 g in ccm	Mikroskopischer Befund
1.	Retortenkoks, Zeche Pluto	3,8	61,6	54,8	116,4	—
2.	„ „ Friedrich d. Große	7,5	60,0	55,2	115,2	Große Porenhöhlen u. massige Porenwandungen.
3.	Gepreßter Koks, Köln-Müsen	7,7	47,6	54,0	101,6	Viele meist kleinere Poren.
4.	„ „ „	6,9	47,2	56,0	103,2	
5.	Gew. Coppée-Koks	7,99	54,8	53,2	108,0	Weniger kleinere und größere Poren.
6.	Carlsglück und Planetenfeld	7,8	55,2	54,8	110,0	
7.	Massener Tiefbau	7,3	58,4	54,0	112,4	
8.	Westhausen ab Bodelschwingh	10,6	54,8	54,0	108,8	
9.	Neu Iserlohn ab Langendreer	8,8	60,4	54,0	114,4	Zahlreiche kleinere und viel größere Poren.
10.	Dannenbaum ab Bochum	8,45	59,6	52,8	112,4	Kleinere und größere Poren.
11.	Germaniahütte bei Grevenbrück	7,6	58,4	52,4	110,8	Meistens größere Poren.
12.	Aktiengesellschaft Heinrichshütte	7,6	49,0	53,0	102,0	
13.	Meilerkoks	2,9	28,4	67,2	95,6	Zahlreiche kleine Poren mit deutlich erkennbarer Längsrichtung.
14.	Fichtenkohle	2,9	200,4	61,4	262,0	Zahllose mikroskopisch kleine regelmäßig geordnete Zellen, bei Längsschliff röhrenartig.
15.	Eichenkohle	2,45	96,2	74,2	170,4	Weniger größere Zellen, do.
16.	Buchenkohle	2,10	100,8	67,6	168,4	Wie bei Nr. 14, aber größere Zellen.
17.	Birkenkohle	1,65	132,5	74,0	206,5	Wie bei Nr. 14, aber größere und scheinbar unregelmäßiger geordnete Zellen.
18.	Anthrazit, Piesberg	9,3	3,6	60,0	63,6	—
19.	Steinkohle, Borgloh	8,3	1,4	75,6	77,0	—

Tabelle V.

Beziehungen zwischen Festigkeit und SiO_2-Gehalt.

Koksherkunft	Asche	SiO_2 in der Asche	SiO_2 im Koks	Festigkeit	Spez. Gewicht scheinbares	Spez. Gewicht wirkliches	Porösität Kokssubstanz	Porösität Porenraum
	%	%	%	kg/qcm			%	%
Niederschlesien	8,32	30,96	2,58	180	0,93	1,84	50,50	49,50
Oberschlesien .	7,94	37,64	3,03	über 170	0,87	1,81	48,07	51,93
Westfalen . .	8,48	38,66	3,28	143	0,73	1,73	42,20	57,80
Saarrevier . .	9,66	43,66	4,21	150	0,83	1,83	45,45	54,55
Aachen . . .	11,20	42,71	4,90	100	0,74	1,90	38,95	61,05
Sachsen . . .	16,24	57,68	9,37	105	0,70	1,85	37,84	62,16

Der vorherrschende Einfluß der Kieselsäure auf die Festigkeit des Koks zeigt sich auch bei den einzelnen Koksstücken gemäß nachstehenden Untersuchungen des Verfassers.

Tabelle VI.

Probestück	Entnahmestelle der Probe	Festigkeit	Kieselsäure in der Asche	Kieselsäure im Koks	Spezifisches Gewicht scheinbares	Spezifisches Gewicht wirkliches	Porenraum	Kokssubstanz
		kg/qcm	%	%			%	%
1	Fuß	170	40,0	3,28	0,95	1,80	47,3	52,7
	Mitte	160	40,2	3,11	0,78	1,58	50,7	49,3
	Kopf	150	41,3	4,57	0,96	1,70	43,3	56,7
2	Fuß	163	34,6	3,18	1,08	1,70	36,5	63,5
	Mitte	155	43,8	3,56	1,13	1,60	29,4	70,6
	Kopf	149	42,6	3,87	1,00	1,45	30,9	69,1
3	Fuß	145	42,9	4,08	1,02	1,86	45,2	54,8
	Mitte	128	43,9	4,28	0,9	1,81	50,3	49,7
	Kopf	123	44,0	4,35	1,12	1,87	40,7	59,3
4	Fuß	170	37,0	3,45	0,98	1,65	40,7	59,3
	Mitte	156	39,0	3,52	0,83	1,69	50,9	49,1
	Kopf	144	39,8	4,80	0,91	1,50	39,4	60,6
5	Fuß	160	40,8	3,71	1,05	1,70	38,3	61,7
	Mitte	138	42,1	3,17	1,09	1,65	33,5	66,5
	Kopf	126	44,5	3,51	1,12	1,80	37,8	62,2

Hiernach spielt der Kieselsäuregehalt der Asche zumeist eine maßgebende Rolle, indem mit steigendem Gehalt an Kieselsäure die Festigkeitszahl fällt und umgekehrt. Aus Versuch 3 Tabelle IV folgt ferner, daß nicht immer die aschenreinere Koksmarke die größere Festigkeit besitzt, wenn auch im allgemeinen wohl Aschengehalt und Kieselsäuregehalt sich proportional verhalten.

Nach H. Lierg[1]) soll die Festigkeit des Koks auf das Vorhandensein von Silizid, d. h. von im Koks vorhandenem nicht oxydierten Silizium, zurückzuführen sein, während sie nach Fr. Schreiber[2]) abhängt von der Anwesenheit mehr oder minder großer Mengen leichtflüssiger Silikate, Natron- bzw. Kalisilikate, die am Ende der Garungszeit aus den mineralischen Bestandteilen entstehen und den Koks schmelzartig durchziehen. Daß letztere den Grad der Kokshärte beeinflussen können, dürfte sonder Zweifel wohl zutreffen.

Durch Zusatz von Gichtstaub kann die Festigkeit des Koks erhöht werden, wie aus folgenden Untersuchungen[3]) hervorgeht:

Druckfestigkeit von eisenschüssigem Gichtstaubkoks.

Koks mit Gichtstaubzusatz 229 kg/qcm, d. h. + 17%,
„ ohne „ 115 kg/qcm.

Dieser Erfolg tritt auch ein, wenn man Kokskohle mit Magerkohle mischt und dann Gichtstaub zusetzt, nicht aber bei Magerkohle allein. Der Gichtstaubzusatz beträgt etwa 7% zweckmäßig.

Vorteile des Gichtstaubzusatzes:

1. höhere Festigkeit;
2. Fortfallen des Schwellens bei schwellender Kohle;
3. Erhöhung des Fe-Gehaltes um 5—6°;

Nachteile des Gichtstaubzusatzes:

1. geringere Nebenproduktenausbeute besonders an Ammoniak;
2. Erhöhung des Aschengehaltes (exkl. Eisen) um ca. 2%.

Die Ursache des Zerfalls von Ammoniak beruht nach Dr. W. Heckel[4]) auf der katalytischen Zersetzung desselben durch Eisensauerstoffverbindungen. Eisenoxyd verringert zwar den Stickstoffgehalt im Koks, beschleunigt aber gleichzeitig den Zerfall des Ammoniaks; an der Zersetzung dürfte auch das bei den Gichtstaubbriketts vorhandene Eisenoxydul und metallische Eisen sich beteiligen.

Auch Purple ore wurde nach F. Werndl[5]) schon Anfang der 90er Jahre auf dem Phönix bei Ruhrort statt Gichtstaub der Kokskohle vor dem Verkoken zugesetzt, und zwar in Höhe von 7—20%, doch wurden die besten Resultate mit 7—10% Zusatz erzielt.

Die Festigkeit des Koks wird erhöht, wenn man ihn nicht von Hand löscht, sondern ihn nach dem Untertauchungssystem (nach Illig) behandelt, d. h. durch plötzliches Abschrecken in einem Wasserbad löscht[6]).

---

[1]) Vgl. S. 158.
[2]) Stahl und Eisen 1913, I, S. 409.
[3]) Stahl und Eisen 1906, I, S. 475.
[4]) Stahl und Eisen 1913, I, Nr. 13.
[5]) Stahl und Eisen 1906, I, S. 664.
[6]) Stahl und Eisen 1911, II, S. 1389.

Jedem Koksbrenner wird ferner bekannt sein, daß Koks härter wird, wenn er noch einige Zeit nach seiner Bildung erhitzt wird. Aber auch die Art und Weise, wie der Verkokungsprozeß eingeleitet und durchgeführt wird, ob eine gleichmäßige Erhitzung stattfindet oder nicht, läßt erhebliche Festigkeitsunterschiede zu.

Der Koks wird im allgemeinen um so fester, je höher sich die Verkokungstemperatur stellt.

Die günstige Einwirkung der Hitze zeigt sich bei den verschiedenen Ofenbreiten in der Garungszeit. Je enger der Ofen ist, desto eher und rascher wird die Beschickungsmasse erhitzt und bis zur Mitte durchgeglüht und demgemäß steht der Koks länger in Glühhitze.

Nach Versuchen, welche auf den Bessèges Eisenwerken angestellt wurden, betrug die Widerstandsfähigkeit gegen Druck pro Quadratzentimeter bei Kokssorten aus Carves-Öfen:

von	700	Breite	66,40 kg
„	660	„	79,72 „
„	500	„	92,32 „

Es nimmt also deutlich die Festigkeit mit Abnahme der Ofenbreite zu. Diese Erkenntnis hat dazu geführt, daß bei den neueren Ofensystemen die Breite des Ofens stets soweit als möglich verringert wurde.

Bezüglich der Garungszeit gilt, daß die längere Dauer der Garung härteren Koks erzeugt, weil der Koks von der Hitze länger und kräftiger beeinflußt wird. So erbringt der 48stündige Ofenbetrieb gemeiniglich festeren Koks als der 24stündige, und andererseits der 72stündige festeren als der 48stündige — in beiden Fällen volle Garung vorausgesetzt.

Nach Wedding[1]) erzielte

70stünd.	Koks aus Beehive-Öfen zu Connellsville	1136	pro 1 Q.-Zoll
48	„ „ „ „ „ „ „	996	„ 1 „
24	„ „ „ geschloss. Öfen zu Johnstown	980	„ 1 „

Im Connellsvillebezirk läßt man, um Hochofenkoks zu erzielen, die Kohle 48 Stunden verkoken, während man Gießereikoks in 72stündigem Betriebe herstellt, weil durch die längere Verkokungszeit die Kok härter werden und zugleich in größeren Stücken fallen. Es findet hierbei auch noch eine besondere Auswahl statt, indem die Außenstücke nicht als Gießereikoks verkauft werden[2]).

Für 48stündigen Koks rechnete man früher in Westfalen 80 bis 120 kg Tragfähigkeit pro Quadratzentimeter, für 72stündigen Koks 120—140 kg. In Amerika (Rundofenkoks mit 72stündiger Garung) gibt man 150 kg Festigkeit pro Quadratzoll an.

---

[1]) Wedding, Nordamerikanisches Eisenhüttenwesen. Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen Bd. 1876, S. 409.

[2]) Wedding, Stahl und Eisen 1893, S. 21.

Die Gewinnung der Nebenprodukte aus Kohle übt auf die Tragfähigkeit des Koks keinerlei nachteiligen Einfluß aus. Koksöfen mit Teer- und Ammoniakgewinnung erzeugen ebenso harten Koks als gewöhnliche Öfen, wie aus den Versuchen 4 und 5 der Tabelle III S. 212 hervorgeht.

Verfassers Versuche zeigen ferner, daß Ofenbreite und Garungszeit gegen die maßgebende Art der Kokskohle und den Kieselsäuregehalt zurücktreten. (Vgl. Versuch 1 und 4.) Denn es läßt sich aus minderwertiger Kokskohle bei noch so geringer Ofenbreite und bei der größten Garungszeit niemals festerer Koks erzeugen als aus bester Fettkohle mit geringem SiO_2-Gehalt, wenn auch die Ofenbreite größer und die Garungszeit geringer ist. Wesentlichen Einfluß auf die Festigkeit des Koks übt gemäß Untersuchungen von A. Wagner[1]) der Wassergehalt aus, indem sich beim nassen Koks unter sonst ziemlich gleichen Verhältnissen die Festigkeit um 14% verringerte.

Bei Festigkeitsversuchen darf man sich keineswegs mit einer Probe begnügen, sondern es ist unerläßlich, eine größere Anzahl Versuche zu machen und den Durchschnitt zu nehmen. Von großem Belang bleibt es, gute und vor allem gleichmäßige Proben zu nehmen.

Auf Grund der so erhaltenen mittleren Festigkeit kann man jedoch nur annähernde Schlüsse auf das Verhalten des Koks ziehen, weil ein Koks in großen, dichten Stücken von 20—30 cm Breite ohne Risse bedeutend bessere Ergebnisse nach sich ziehen wird als ein anderer Koks von gleicher Festigkeit, aber in kleineren Stücken; besonders aber auch deshalb, weil die Versuche nicht bei den hohen Temperaturen gemacht worden sind, die der Koks im Betriebe aushalten muß.

Diesbezügliche vergleichende Festigkeitsversuche bei Kälte und Hitze machte P. Holtzer-Rossigneux[2]) für metallurgischen Koks mit 14% Asche, welcher aus Kohlen von St. Etienne hergestellt war. Die Festigkeit betrug bei der Kälte 95 kg und sank bei Rotglut auf 87,8 kg.

Weitere derartige Versuche sind leider nicht angestellt, so daß die Frage, ob die Festigkeit des Koks in der Hitze in allen Fällen und für alle Sorten Koks proportional der Festigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ist, noch offen steht.

Porosität: Die Porosität hängt nicht mit der Beschaffenheit der Porenwände zusammen, sondern liegt in der Ausdehnung der Porenräume begründet — ist also unabhängig von der Festigkeit. Je nachdem die Porenräume groß oder klein sind, nennt man den Koks porös oder dicht. Koks kann porös und doch hart sein, wenn die Porenräume weit, aber die Wände der Poren hart sind; umgekehrt kann er dicht sein,

---

[1]) A. Wagner, l. c.

[2]) P. Holtzer-Rossigneux, l. c.

ohne Härte zu besitzen, d. h. seine Porenräume sind zwar klein, aber die Porenwände weich.

Von Einfluß auf die Porosität des Koks ist — wie schon auf Seite 69 unter Aufbereitung erwähnt — das Kokskohlenkorn. Je feiner und gleichmäßiger das Korn der Kohle, desto dichter der Koks, und umgekehrt. Des weiteren stehen Art der Kohle, Dauer und Gang der Verkokung in engster Beziehung zur Porosität des Koks.

Je mehr flüchtige Bestandteile die Kohle enthält, d. h. je mehr Gase sie beim Verkoken entwickelt und je schneller ein und dieselbe Kohle erhitzt wird, um so poröser wird der Koks. Nach Dr. Thörner[1]) schwankt bei Anwendung von schwächer geheizten neuen Systemen die Summe der Porenräume zwischen 29 und 35%, während energischer kokende Öfen 40—50% Poren hervorbringen können; bei Meilern und bei offenen Öfen oder Stadeln ist sie am kleinsten, bis zu 15%.

Je höher der Druck, d. h. die Kohlensäule (z. B. unter den Einfüllöffnungen), um so dichter wird der Koks und um so schwieriger bleibt auch sein Herausdrücken. Ebenso wächst die Dichtigkeit mit der Höhe der Temperatur, weil dann die teerigen Destillationsprodukte zum großen Teil noch innerhalb des Koks sich zersetzen.

Es erzielen die einzelnen Teile eines Ofens eine ganz verschiedenartige Dichtigkeit beim Koks, wie aus nachstehenden Ziffern[2]) hervorgeht:

Geschlossener Ofen von Cambria Iron Co. zu Johnstown.

Oberer Teil des Ofens	63,41%	Kokssubstanz	36,59%	Porenraum
Mittlerer „ „ „	69,00%	„	31,00%	„
Unterer „ „ „	73,98%	„	26,02%	„

Geschlossener Ofen von Cap Furnace bei Hollidaysburg.

Oberer Teil des Ofens	63,80%	Kokssubstanz	36,20%	Porenraum
Mittlerer „ „ „	65,50%	„	34,50%	„
Unterer „ „ „	70,42%	„	29,58	„

Offener Haufen. Böckhill Coal and Iron Co.
(Gewaschene Kohle.)

Oberer Teil des Haufens	56,51%	Kokssubstanz	43,49%	Porenraum
Mittlerer „ „ „	47,66%	„	42,44%	„
Unterer „ „ „	61,89%	„	38,11%	„

Es ergab also der obere Teil des Ofens stets bedeutend poröseren Koks als der untere Teil.

Bei ein und derselben Charge treten ebenfalls an verschiedenen Stellen ganz verschiedene Dichtigkeiten auf. Kopf- und Fußschicht sind fast immer poröser als die Mittelschicht.

---

[1]) Thörner, l. c.

[2]) Wedding, Nordamerikanisches Eisenhüttenwesen. Preußische Zeitschr. Bd. 1879, S. 409.

Interessante mikroskopische Untersuchungen über Form, Größe der Poren und Stärke der Porenwandungen in Koks und Holzkohlen machte Dr. Thörner, indem er von den zu vergleichenden Proben entsprechende Dünnschliffe und von diesen bei gleicher Vergrößerung mittels eines mikro-photographischen Apparates Photographien herstellte und letztere dann als Vergleichsmaterial benutzte.

Bei Holzkohlen zeigte sich die vegetabilische Struktur erhalten, zugleich langgestreckte Porenkanäle, keine in sich abgeschlossenen Poren oder Zellgruppen.

Koks enthielt kleinere und größere, einzelne und zusammenhängende Poren von den verschiedenartigsten Formen; alle sind wild durcheinander geworfen und von einer Struktur ist keine Rede. Die Kokssubstanz der Porenwandungen war stets zu einer dichten, glasigen Masse von bald höherem, bald niederem spezifischen Gewicht zusammengeschmolzen.

Was die einzelnen Kokssorten anbetrifft, so war beim Meilerkoks die Struktur noch etwas erhalten, desgleichen zeigte die Kokssubstanz am wenigsten Schmelzung. Ofenkoks besaß ein regelloses poröses Gefüge und war zu einer dichten, glasigen Masse zusammengeschmolzen. In der Struktur am meisten entfernt von den Holzkohlen standen die Gasretortenkoks, in denselben wechselten massige Porenwandungen mit großen Zellen, die Kokssubstanz war zu einer dichten undurchlässigen, glasigen Masse zusammengeschmolzen.

Die Tabelle IV S. 213 gibt eine Übersicht über die Thörnerschen Untersuchungen.

Den größten Porengehalt besitzt hiernach Retortenkoks mit 61,6 ccm, den geringsten Meilerkoks mit 28,4 ccm; dazwischen liegt Ofenkoks, während die Porosität der Holzkohlen zwischen 96,2 ccm und 200,4 ccm in 100 g Kohle schwankt. Rundofenkoks ist im allgemeinen poröser als Coppée-Koks. Was ersteren anbelangt, so ist Westvirginia-Koks erheblich poröser als pennsylvanischer Rundofenkoks, bei gleicher Unzerreiblichkeit.

Gepreßter Koks zeigt die meisten, aber auch die kleinsten Porenräume. Der Druck, welchem der Koks bei der Verkokung ausgesetzt wird, wirkt also nicht auf die Dichtigkeit des Kohlenstoffs ein, vielmehr findet bei der Pressung eine Zusammendrückung der Poren statt, wie Versuch 3 und 7 deutlich beweisen.

Die Dichtigkeit des Kohlenstoffs, der eigentlichen Kokssubstanz, schwankt innerhalb enger Grenzen, nämlich zwischen 52,4 und 56,0 ccm in 100 g Koks; bei Holzkohlen zeigt Fichtenkohle mit 61,6 ccm den geringsten und Eichenkohle mit 74,2 ccm den größten Substanzraum.

Ruhrkoks zeigt nach Ott[1]) meist eine Porosität zwischen 48 und 56%; sie sinkt jedoch bis 38% und steigt bis auf über 65%.

[1]) l. c.

Westfälischer Koks.

	Porosität			Porosität	
	Kokssubstanz %	Porenraum %		Kokssubstanz %	Porenraum %
1	32,70	67,30	10	48,30	51,70
2	37,25	62,75	11	49,03	50,97
3	40,57	59,43	12	50,45	49,55
4	42,99	57,01	13	50,90	49,10
5	43,81	56,19	14	51,97	48,03
6	45,12	54,88	15	52,19	47,81
7	45,84	54,16	16	53,27	46,73
8	46,40	53,60	17	53,96	46,04
9	47,75	52,25	18	55,40	44,60

Der Aschengehalt des Koks bleibt ohne merklichen Einfluß auf seine Porosität, jedenfalls lassen sich allgemeine Beziehungen nicht aufstellen, wie aus den folgenden Porositätsuntersuchungen des Verfassers für oberschlesischen und sächsischen Koks hervorgeht:

Oberschlesischer Koks. Sächsischer Koks.

Asche %	Porenraum %	Kokssubstanz %	Asche %	Porenraum %	Kokssubstanz %
10,88	40,44	59,56	15,61	51,03	47,97
11,76	43,76	56,04	14,36	49,18	50,82
10,51	44,63	55,37	15,89	57,52	42,48
10,85	37,37	62,63	10,45	54,90	45,10
8,90	34,54	65,46	12,51	55,25	44,75
10,63	38,96	61,04	12,22	54,10	45,90
8,23	41,18	58,82	12,07	58,54	41,46
8,42	44,65	55,35	18,38	57,71	42,29
8,17	38,56	61,44	19,93	57,15	42,85
9,35	39,19	60,81	9,00	51,05	47,95
8,11	31,65	68,35	7,05	59,39	40,61
9,28	38,47	61,53	8,10	56,27	43,73

Vergleichsweise stellt sich die Porosität von Holzkohle nach P. Gubanof[1]) wie folgt:

Porosität von Holzkohle

	Kokssubstanz	Porenraum
Birkenkohle	25,18	74,82
Fichtenkohle	20,58	79,42
Tannenkohle	16,35	83,65

Auf den beigefügten Tafeln VII und VIII führt Verfasser in 30facher Vergrößerung die Porosität des Koks aus verschiedenen deutschen Revieren vor Augen. Man sieht aus den Abbildungen deutlich den Einfluß

[1]) Stahl und Eisen 1904, II, S. 1233.



Fig. 1.
Holzkohle.



Fig. 2.
Oberschlesischer Koks, gestampft.



Fig. 3.
Niederschlesischer Koks, gestampft.



Fig. 4.
Saarkoks, gestampft.

 Verlag von Julius Springer in Berlin.

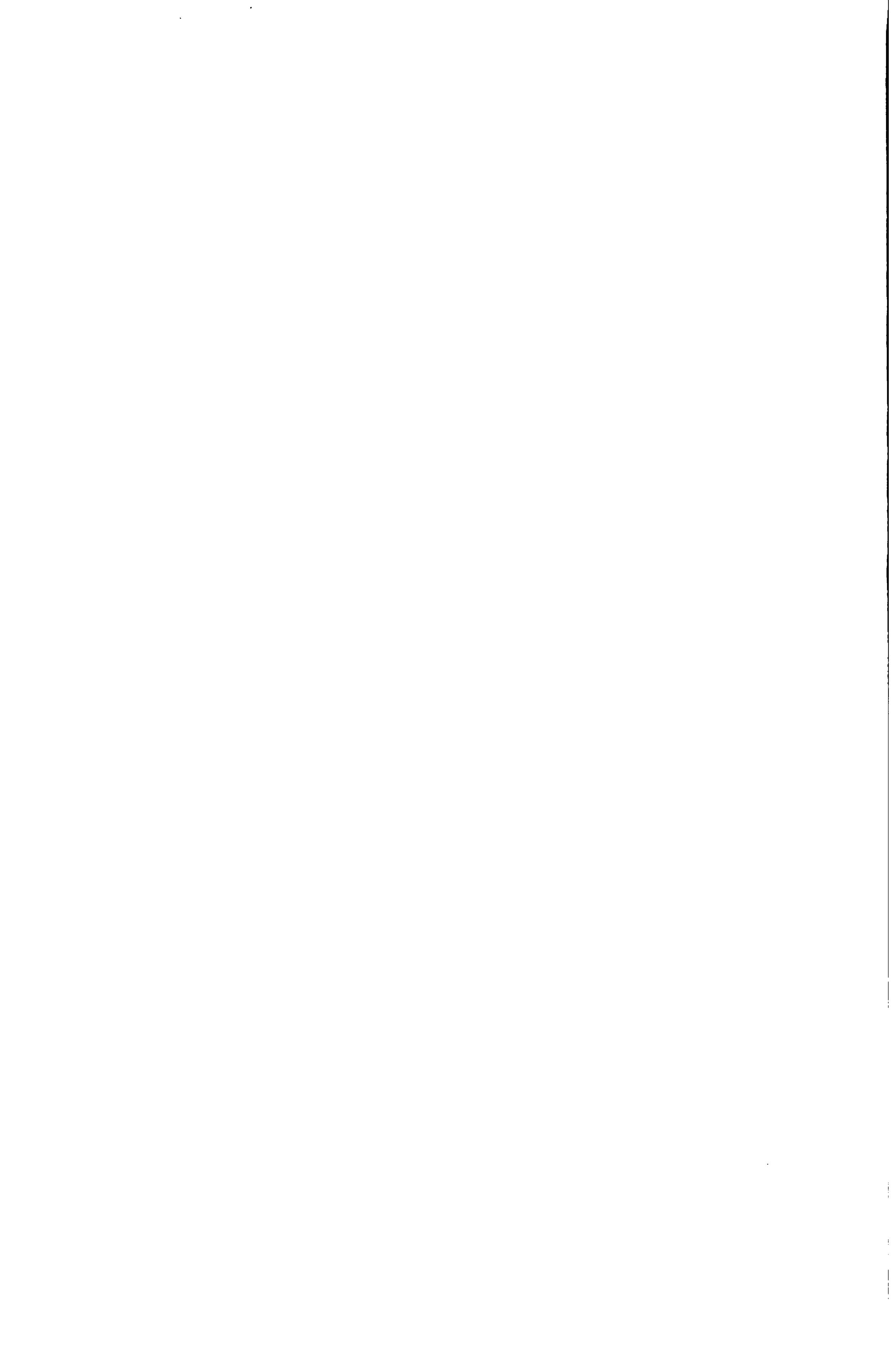




Fig. 1.
Ruhrkoks, Längsschnitt.

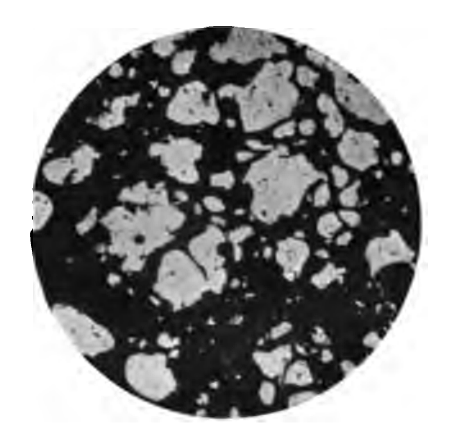


Fig. 2.
Ruhrkoks, Querschnitt.

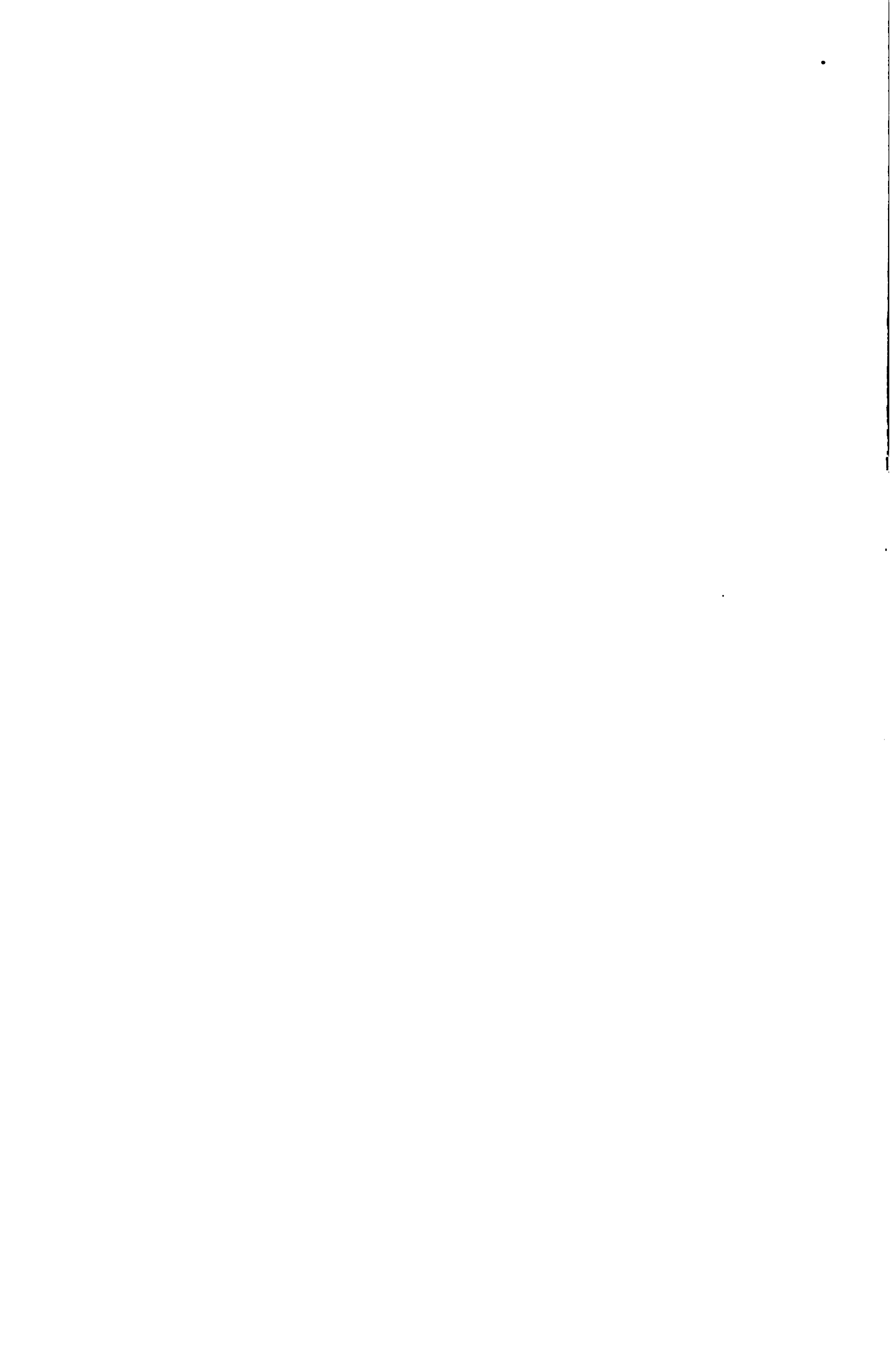


Fig. 3.
Aachener Koks.



Fig. 4.
Gaskoks.

Verlag von Julius Springer in Berlin.



des Stampfens der Kohle, indem die Zahl der Poren sich erheblich vergrößert und die Porenräume aber kleiner werden, während ungestampfter Koks und besonders Gaskoks wenig aber große Poren aufweisen. Ob man die Schliffe aus dem Querschnitt oder dem Längsschnitt des Koks anfertigt, macht, wie die Untersuchungen des Ruhrkoks ergeben, keinerlei Unterschied.

Die Holzkohle besteht gemäß der Abbildung aus langestreckten mehr oder weniger in Verbindung stehenden Porenkanälen, deren Wände dünn und porös, sowie für Gas leicht durchdringlich sind und außerordentlich leicht oxydiert werden. Der Koks besteht dagegen aus abgeschlossenen Poren oder Porengruppen, deren Wände eine dichte, glasige Masse darstellen, die für Gase undurchdringlich und nur schwer oxydierbar ist.

Während bei der Holzkohle durch die Verkohlung die organische bzw. die vegetabilische Struktur des Holzes in keiner Weise zerstört ist, weil den gasförmigen Zersetzungsprodukten ein rasches Entweichen von innen nach außen durch die langgestreckten Porenkanäle ermöglicht wurde, ist beim Koks von der ursprünglichen Steinkohlenform nichts mehr erhalten geblieben; die Kokssubstanz ist geschmolzen und die Porenwandungen sind massiger Natur und vollständig dicht und undurchlässig.

Umgekehrt können natürlich im Hochofen die Gichtgase rasch von außen nach innen in die Holzkohle eindringen und so ihre reduzierende Wirkung nicht nur von außen, sondern auch von innen auf die Holzkohle ausüben, im Gegensatz zum Koks, zumal die Koksmasse auch noch weniger angreifbar ist als die Substanz der Holzkohlenporenwände. Durch diese beiden Faktoren erklärt sich die günstige Wirkung der Holzkohle beim Hochofenprozeß und des Koks beim Kupolofenschmelzen[1]). Der Unterschied zwischen porösem und dichtem Koks stellt sich nach dieser Richtung nicht so groß als wie der zwischen Koks und Holzkohle.

Der Hochofen ist bekanntlich Schmelzofen und Reduktionsofen zugleich, während beim Kupolofen die Aufgabe der Reduktionswirkung fortfällt. Demgemäß dient Hochofenkoks zur Wärmeerzeugung und zur Reduktion, d. h. zur Kohlenoxydgasbildung, wohingegen Gießereikoks nur zur Erzeugung hoher Temperatur durch möglichst vollständige Verbrennung verwandt wird, d. h. zur Kohlendioxydbildung. Die Kohlenoxydgasbildung geht nach folgender Formel vor sich:

$$2\,C + 2\,O = 2\,CO\,,$$

die Kohlendioxydbildung nach

$$C + 2\,O = CO_2\,.$$

[1]) Vgl. auch Thörner, Stahl und Eisen 1886, S. 73.

Es wird also bei Kohlenoxydbildung die doppelte Menge Kohlenstoff durch die gleiche Menge Sauerstoff verbrannt wie bei Kohlendioxydbildung. Hiernach erscheint das physikalische Gefüge des Koks, d. h. die von ihm dargebotene Oberfläche, von wesentlichem Einfluß auf seine Verwendung als Hochofen- oder als Gießereikoks.

Poröser Koks nimmt im Verhältnis zu seinem Gewicht einen größeren Raum ein als dichter Koks, bietet also dem Sauerstoff der Luft eine größerer Oberfläche dar, d. h. dem Sauerstoff steht eine wesentlich größere Zahl Kohlenstoffmoleküle zur Verfügung, so daß desto leichter Kohlenoxydgas entsteht; zumal die Reaktionswirkung noch erhöht wird, indem die Gase rascher durchdringen und so von allen Seiten — nicht nur von außen, sondern zur selben Zeit auch im Innern — ihre oxydierende Wirkung ausüben können. Je rascher aber der freie Sauerstoff und das etwa entstandene Kohlendioxyd durch Kohle zu Kohlenoxyd übergeführt wird, desto günstiger verläuft der Hochofenprozeß.

Bei dichtem Koks läßt sich wegen des geringeren Raumes, den er ausfüllt, ein bedeutend weniger günstiges Oberflächenverhältnis für den Sauerstoff der Gebläseluft erreichen, der Sauerstoff kann also nur auf eine kleinere Anzahl Kohlenstoffmoleküle einwirken; desgleichen ist die Reaktionsfähigkeit eine wesentlich geringere, weil der Koks nur an der Oberfläche verbrennt, da die Gase nicht in das dichte Gefüge ein- oder gar durchzudringen vermögen; infolgedessen fördert die Dichtigkeit des Koks beim Verbrennen die Kohlendioxydbildung in erhöhtem Maße. Gießereikoks muß demnach so dicht als möglich sein.

Wendet man im Hochofen dichten Koks an, so sieht man sich gezwungen, um eine genügende Masse Reduktionsgase zu erhalten, heißeren oder stärker gepreßten Wind, also eine größere Betriebskraft zu benutzen. Der heißere Wind hat auf den gleichen Raumteil viel weniger Sauerstoff als kälterer, befördert somit das Überwiegen der Kohlenstoffteile, d. h. der Kohlenoxydbildung. Die stärkere Pressung hat zur Folge, daß die Gebläseluft soweit als möglich in die Poren des Koks einzudringen sucht, wodurch wiederum die Kohlenstoffoberfläche vergrößert wird. Allerdings wird durch die höhere Pressung auch die Geschwindigkeit der Gebläseluft erhöht und so die Luft an der Oberfläche des Koks rascher erneuert, so daß der Wirkung der stärkeren Pressung bezüglich Kohlenoxydgasbildung weniger Gewicht beizulegen bleibt als der Anwendung des heißen Windes.

Im Kupolofen wird andererseits poröser Koks den Übelstand der unvollständigen Ausnutzung nur noch vergrößern, und man wird um so mehr Koks verbrauchen müssen, je größere Kohlenoxydgasbildung im Kupolofen stattfindet[1]).

[1]) Die Vorteile, welche ein dichter Koks im Kupolofen mit sich bringt, werden jedoch vollkommen illusorisch, ja schlagen sogar ins Gegenteil um, wenn die

Es ist hiernach ersichtlich, daß die Anwendung eines hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung auch noch so vorzüglichen Koks für den Hochofen oder Gießereibetrieb unökonomisch erscheint, je nachdem der Koks dicht oder porös ist.

Spezifisches Gewicht. Man unterscheidet zwischen dem „scheinbaren“ und dem „wirklichen“ spezifischen Gewicht. Unter letzterem versteht man das spezifische Gewicht des porenfreien Koks, d. h. der Kokssubstanz (-Asche), unter dem wirklichen spezifischen Gewicht hingegen das des porenhaltigen Koks, d. h. der Kokssubstanz-Porenraum (mit Luft).

Das wirkliche spezifische Gewicht hängt vom Aschengehalte des Koks und von der Dichtigkeit der Kokssubstanz ab, und auf das scheinbare spezifische Gewicht wirkt sowohl die Anzahl als auch die Größe der Poren ein. Je mehr Poren der Koks aufweist und je größer dieselben sind, desto geringer ist das scheinbare spezifische Gewicht.

Windzufuhr nicht entsprechend geregelt wird. Nachstehende Berechnung wird dies näher zeigen. Die Gichtgase eines Kupolofens von 780 mm Schachtweite ergaben bei einem Winddrucke unten 560 mm, oben 350 mm Wassersäule 15 bis 16% CO_2, 5—3% CO und 0% O; in einem anderen Ofen von 500 mm Schachtweite setzten sich die Gase bei einem Winddrucke unten 550 mm, oben 350 mm Wassersäule wie folgt zusammen: 17—18% CO_2, 2—1% CO und 0% O; beide Öfen waren mit Einrichtungen von Greiner und Erpf versehen (die drei obersten Winddüsen waren geschlossen). Ziehen wir nun jeweilig die Minimal- und Maximalzahlen der Analysen in Betracht, so erhalten wir folgendes Ergebnis:

In 15 CO_2 sind $15 \cdot 0{,}2727 = 4{,}09$ Kohlenstoff und
„ 5 CO „ $5 \cdot 0{,}4286 = 2{,}14$ „ enthalten.

Da nun 1 kg C 2,67 kg O nötig hat, um zu CO_2 zu verbrennen, und 1,33 kg O, um in CO übergeführt zu werden, so brauchen

4,09 C zur Verbrennung in CO_2 $4{,}09 \cdot 2{,}67 = 10{,}92$ kg O und
2,14 C „ „ „ CO $2{,}14 \cdot 1{,}33 = 2{,}85$ kg O,

also brauchten 6,23 C in den Gichtgasen 13,37 kg O, d. h. 1 kg C bedurfte 2,21 kg O, oder da 1 kg O in 3,34 cbm trockner kohlensäurefreier Luft von 0° enthalten ist, 7,38 cbm Luft.

Bei 16% CO_2 und 3% CO kommen nach derselben Rechnung
auf 1 kg C 2,36 kg O = 7,88 cbm Luft,
Bei 17% CO_2 und 2% CO kommen nach derselben Rechnung
auf 1 kg C 2,46 kg O = 8,22 cbm Luft,
Bei 18% CO_2 und 1% CO kommen nach derselben Rechnung
auf 1 kg C 2,56 kg O = 8,55 cbm Luft.

Dem meisten Kohlendioxyd entspricht mithin auch die größte Windmenge; es leuchtet daher ein, daß dichter Koks, welcher mehr Kohlendioxyd zu bilden vermag, als poröser, auch mehr Wind zugeführt erhalten muß als dieser. Bei Einführung einer neuen Koksmarke hat man dies sehr zu beachten. In der Regelung der Windzufuhr liegt auch die Erklärung für die Behauptung, daß die Anwendung porösen Koks sich billiger gestellt habe, als wenn man dichten Koks verbrenne; während ersterer nämlich dann die ihm zukommende Luftmenge erhalten hat, war bei letzterem die Windmenge derart mangelhaft, daß die Vorzüge der Dichtigkeit des Koks vollständig dadurch aufgehoben wurden. — Vgl. Oskar Simmersbach, Über Gießereikoks. Korrespondenz des Vereins deutscher Eisengießereien 1897, Nr. 127.

Das scheinbare spezifische Gewicht wechselt nach Ott[1]) im Ruhrkoks zwischen 0,70—1,23, während das wirkliche spezifische Gewicht 1,72—2,12 beträgt. Bestimmte Beziehungen liegen nicht vor, so z. B. zeigten nach Ott 10 Proben das gleiche scheinbare spezifische Gewicht von 0,90, wohingegen das wirkliche zwischen 1,74 und 2,12 sich bewegte, je nach der Größe der Poren und der Dichtigkeit der Kokssubstanz.

Die Verhältnisse der spezifischen Gewichte für Ruhrkoks sowie für oberschlesischen und sächsischen Koks gehen aus den nachstehenden Tabellen hervor:

Nr.	Spezifisches Gewicht		Nr.	Spezifisches Gewicht	
	scheinbares	wirkliches		scheinbares	wirkliches
	Westfälischer Koks.				
1	0,96	1,87	7	0,88	1,88
2	0,69	1,92	8	0,90	1,95
3	0,83	2,02	9	0,90	1,89
4	0,88	1,87	10	0,92	1,89
5	0,87	1,97	11	0,98	2,00
6	0,89	1,99	12	0,88	1,82
	Oberschlesischer Koks.				
1	1,12	1,88	7	0,90	1,53
2	1,02	1,82	8	0,93	1,68
3	1,03	1,86	9	1,02	1,66
4	1,14	1,82	10	1,04	1,71
5	1,08	1,65	11	1,08	1,58
6	1,05	1,72	12	1,12	1,82
	Sächsischer Koks.				
1	0,83	1,73	7	0,68	1,64
2	0,92	1,81	8	0,74	1,75
3	0,86	1,79	9	0,72	1,68
4	0,83	1,84	10	0,82	1,71
5	0,81	1,81	11	0,76	1,78
6	0,76	1,83	12	0,74	1,69

Oberschlesischer Gaskoks wies 0,83 bzw. 0,87 scheinbares und 1,74 bzw. 1,65 wirkliches spezifisches Gewicht auf.

Belgischer Koks zeigt nach Grünewald[2]) folgendes spezifisches Gewicht:

Spezifisches Gewicht von belgischem Koks

Koks von Lüttich	1,48	1,50	1,65
„ „ Fontaine l'évêque	1,17	1,22	1,39
„ „ Couillet	1,30	1,38	1,50
„ „ Ghlin-lez-Mons	1,45	1,58	1,72

[1]) l. c.

[2]) R. Grünewald, l. c.

Französische Koks zeigten nach L. Lévêque[1]) als Durchschnitt von 25 Proben verschiedener Herkunft 1,98 wirkliches spezifisches Gewicht und 0,83 scheinbares spezifisches Gewicht. Das geringste wirkliche spezifische Gewicht stellte sich dabei auf 1,71 und das höchste auf 2,27, während das geringste scheinbare Gewicht 0,71 betrug und das höchste 0,95.

Das spezifische Gewicht amerikanischen Koks ist aus Tabelle I Seite 206 ersichtlich. Wenn amerikanischer Koks im allgemeinen ein geringeres spezifisches Gewicht aufweist als europäische Koksmarken, so liegt dies an dem in Amerika noch vorherrschenden Bienenkorbofensystem, dessen Erzeugnis im Vergleich mit unserem Teerofenkoks meist leichter ist.

Australischer Koks zeigt hohes spezifisches Gewicht infolge seines hohen Aschengehaltes bzw. der Zusammensetzung seiner Asche[2]).

	Spez. Gewicht %	Asche %	Fester Kohlenstoff %	Schwefel %
Neusüdwales:				
Koks der Oakley Park Colliery's Kokswerke	2,711	14,67	78,41	0,70
Koks der Mount Lyell Min. & Railway Co.	2,278	15,98	82,48	0,47
Koks der Mount Lyell Min. & Railway Co.	2,134	14,30	82,48	0,50

Vergleichsweise stellt sich das spezifische Gewicht der Steinkohle auf 1,25—1,75, und zwar für Kokskohle auf 1,3—1,4 gemäß folgender Übersicht:

Spezifisches Gewicht von Ruhrkohle.

Kokskohle von Zeche Helene und Amalie	1,328
„ „ „ Carolus Magnus	1,337
„ „ „ Graf Moltke	1,315
„ „ „ Rheinpreußen	1,318
„ „ „ Graf Bismarck	1,412

Über Holzkohle gibt die nachstehende Tabelle Auskunft:

Spezifisches Gewicht von Holzkohle.

	Ofenkohle Spezifisches Gewicht		Meilerkohle Spezifisches Gewicht	
	scheinbares	wirkliches	scheinbares	wirkliches
Birkenkohle	0,40	1,46	0,41	1,52
Fichtenkohle	0,27	1,40	0,28	1,51
Tannenkohle	0,215	1,38	0,215	1,49

Das wirkliche spezifische Gewicht der Holzkohle ändert sich mit der Höhe der Verkohlungstemperatur des Holzes (Faulbaum).

[1]) L. Lévêque, l. c.

[2]) Stahl und Eisen 1902, S. 346.

Verkohlungstemper.	Spez. Gew. d. Holzkohle	Verkohlungstemper.	Spez. Gew. d. Holzkohle
Bei 150°	1,507	Bei 440°	1,709
210	1,457	1025	1,841
250	1,413	1250	1,862
310	1,422	1500	1,869
350	1,500		

1 cbm stückförmiger Koks wiegt im Mittel 500 kg. Koks aus gestampfter Kohle hat ein höheres Gewicht, wie die folgende Zusammenstellung ergibt:

Herkunft des Koks	Nässe	Asche	Gewicht eines Raummeters
Westfalen:			
Zeche Viktoria Mathias	4,00%	9,72%	491 kg
„ Dorstfeld	6,00	9,44	530
„ Monopol	8,03	8,47	500
„ Kaiser Friedrich	7,44	8,19	532
„ König Ludwig	8,44	8,27	517
„ Borussia	6,50	8,22	517
„ Graf Schwerin	10,33	8,14	512
„ Fröhliche Morgensonne . .	6,00	8,64	505
„ Sieben Planeten	4,28	8,93	497
„ Blumenthal	7,50	9,44	490
„ Neu Iserlohn	3,20	9,08	500
„ Massener Tiefbau	6,05	7,85	504
Oberschlesien:			
Stückkoks, gestampft	12,00		545
„ „	12,00		525

Gaskoks ist wesentlich leichter als Hüttenkoks. Es wiegt z. B.[1])

Gaskoks	aus	Ruhrkohle	von	Zeche	Graf Moltke	328	kg pro cbm
„	„	„	„	„	Mathias Stinnes	339	„ „ „
„	„	„	„	„	Graf Bismarck	344	„ „ „
„	„	„	„	„	Unser Fritz	348	„ „ „
„	„	„	„	„	Mont Cenis	356	„ „ „
„	„	„	„	„	Rheinelbe u. Alma	364	„ „ „
„	„	„	„	„	Nordstern	369	„ „ „
„	„	„	„	„	Dahlbusch	376	„ „ „
„	„	„	„	„	Rheinbaben	377	„ „ „
„	„	Saarkohle	„	„	Reden-Bildstock	368	„ „ „
„	„	„	„	„	Dudweiler	385	„ „ „
„	„	„	„	„	Kamphausen	398	„ „ „
„	„	„	„	„	Maybach	398	„ „ „
„	„	schles. Kohlen	„	„	Königin Luise	356	„ „ „
„	„	„	„	„	Donnersmarck	378	„ „ „
„	„	„	„	„	Dubensko	406	„ „ „
„	„	„	„	„	Hedwig Wunsch	414	„ „ „

Vergleichsweise wiegt Kohle rund 700—900 kg pro cbm, im Mittel ca. 800 kg und Holzkohle 190 kg pro cbm.

[1]) Nach Schaars Kalender für das Gas- und Wasserfach 1912, S. 49.

VIII. Pyrochemisches Verhalten und Brennwert des Koks.

Entzündlichkeit. Unter Entzündungstemperatur oder Zündpunkt versteht man die Temperatur, bei der das Vereinigungsbestreben des Sauerstoffs der Luft zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff der festen Brennstoffe sich bei Atmosphärendruck so groß stellt, daß eine Verbrennung erfolgt.

Der Zündpunkt hängt in erster Linie ab von dem chemischen Aufbau und der Zersetzungsfähigkeit der Brennstoffe, insofern diejenigen die geringste Entzündungstemperatur haben, die im chemischen Aufbau am kompliziertesten sind und am leichtesten einer Zersetzung unterliegen. Während z. B. bei den gasförmigen Brennstoffen eine geringe Energie, aber eine hohe Temperatur zur Einleitung und schnellen Fortpflanzung des Ionen- bzw. Elektronenzustandes erforderlich ist, benötigen die festen Brennstoffe zur Entzündung an der Luft einer niedrigeren Temperatur, aber einer stärkeren Energie zur größeren Zerfallgeschwindigkeit und Flammenbildung.

Entsprechend der chemischen Zusammensetzung und der leichteren Zersetzungsfähigkeit der Steinkohle ist diese natürlich leichter entzündlich als Koks. Insbesondere spielt hierbei der Wasserstoffgehalt eine die Entzündlichkeit fördernde Rolle im Gegensatz zum Kohlenstoff. Der schwer verbrennliche Kohlenstoff des Koks wird durch ein größeres Verhältnis des leichter brennbaren Wasserstoffs selbst verbrennlicher. Es wächst daher die Entzündlichkeit des Koks mit der Zunahme an Wasserstoff, d. h. also: Gaskoks mit seinem höheren Wasserstoffgehalt ist leichter entzündlich als Hüttenkoks — ein Umstand, der für die Verwendung des Gaskoks bei Zentralheizungen spricht. Der Einfluß des Wasserstoffs auf die Entzündlichkeit kennzeichnet sich durch folgende Reihenfolge der festen Brennstoffe:

Reihenfolge der Entzündlichkeit fester Brennstoffe.

1. Weiches (harzreiches) Holz.
2. Lockerer Torf.
3. Hartes (harzfreies) Holz.
4. Holzkohle (bei 270° hergestellt).
5. Lignit.
6. Bituminöse Braunkohle.
7. Kokskohle.
8. Gemeine Braunkohle.
9. Dichter Torf.
10. Sand- und Sinterkohle.
11. Anthrazit.
12. Gaskoks.
13. Hüttenkoks.
14. Gestampfter Hüttenkoks.

Nicht minder wird die Entzündungstemperatur durch das spezifische Gewicht und das Gefüge des Koks beeinflußt. Da Kohlenstoff spezifisch schwerer ist als Wasserstoff, so wird im allgemeinen Koks von geringerem spezifischem Gewicht, also mit höherem Wasserstoffgehalt, leichter sich entzünden als solcher von größerem spezifischem Gewicht. Je dichter ferner der Koks, desto mehr wird die Entzündlichkeit erschwert, weil mit der Dichte auch zugleich das Wärmeleitungsvermögen steigt, so daß dann die durch Verbrennung der Koksoberfläche erzeugte Wärme rasch in das Koksinnere weitergeleitet wird und somit sich die Koksoberfläche rasch abkühlt und wiederum mit hohem Wärmeaufwand auf die Verbrennungstemperatur erhitzt werden muß. Poröser Koks ist also infolge seines geringeren Wärmeleitungsvermögens leichter entzündbar als dichter Koks. Am leichtesten entzündbar ist die Holzkohle, dann folgen Gaskoks und poröser Hochofenkoks und zum Schluß der dichte Gießereikoks. Gestampfter Koks zeigt einen höher liegenden Zündpunkt als nicht gestampfter Koks.

In dritter Linie hängt die Entzündlichkeit ab von der Verkokungstemperatur; je höher diese, desto höher liegt auch der Zündpunkt, wie dies Violette[1]) gemäß folgender Tabelle bei Holzkohle, die bei verschieden hohen Temperaturen hergestellt war, untersuchte:

Entzündbarkeit der Holzkohle nach Violette.

Verkohlungstemperatur der Holzkohle	Entzündungspunkt
260—280° C	340—360° C
290—350°	360—370°
432°	400°
1000—1500°	600—800°
1750°	1250°.

Bei Koks kommt allerdings ein derartiger Unterschied in der Herstellungstemperatur, wie bei Holzkohle, nicht in Frage, immerhin wird aber auch hier unter sonst gleichen Verhältnissen der bei hoher Verkokungstemperatur gebrannte Koks schwerer entzündlich sein, als der bei niederer Ofenhitze.

Mit abnehmender spezifischer Wärme verbindet sich eine Erniedrigung des Zündpunktes.

Nachstehend eine Übersicht über die Entzündungstemperatur der festen Brennstoffe, denen zum Vergleich auch der Zündpunkt gasförmiger und flüssiger Brennstoffe beigefügt ist:

---

[1]) Nach Jüptner, l. c.

Entzündungspunkt fester Brennstoffe.

Torf[1]	225° C
Hartes Holz[1]	295°
Holzkohle	350°
Cannelkohle[2]	370°
Böhmische Steinkohle	390°
Gemischte Braunkohle[2]	450°
Welsh Steamcoal[2]	477°
Koks[3]	700°

Entzündungstemperatur gasförmiger Brennstoffe.[4]

Azetylen	406—440° C
Äthan	520—630°
Äthylen	542—547°
Wasserstoff	580—590°
Methan	650—750°
Kohlenoxyd[5]	651°

Entzündungstemperatur flüssiger Brennstoffe.[4]

Gasöl	350° C
Petroleum	380°
Benzin	415°
Xylol	500°
Benzol	520°
Teeröl	580°

Die Flammbarkeit, d. h. die Eigenschaft mit Flamme zu verbrennen, fehlt dem Koks, wie allen verkohlten Brennstoffen. Nur dann, wenn bei nicht genügendem Luftzutritt zuerst CO entsteht, das dann durch weiteren Luftzutritt zu CO_2 verbrennt, oder wenn die durch die Verbrennung gebildete CO_2 durch Berührung mit dem glühenden Koks wieder zu CO reduziert wird, erscheint auch die Flammentwicklung.

Die Flamme entsteht dadurch, daß die brennbaren Gase bis zur vollständigen Verbrennung eine mehr oder minder große Wegstrecke durchlaufen, d. h. also eine gewisse räumliche und zeitliche Ausdehnung annehmen.

Zwischen dem Flammpunkt, d. h. der Temperatur, bei der zuerst ein Aufflammen des Brennstoffs beim Nähern einer Zündflamme beobachtet wird, und dem Zündpunkt gibt es keine Regelmäßigkeit, doch steht der Flammpunkt im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis zum Zündpunkt. Die gasförmigen Brennstoffe haben sehr niedrig

[1] Prof. V. B. Lewes, Journ. of the Soc. of Chem. Industr. Vol. 9.
[2] Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. I.
[3] C. Geiger, Handbuch der Eisengießerei I, S. 315.
[4] H. Holm, Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, S. 273.
[5] C. Geiger, Handbuch der Eisengießerei I, S. 315.

liegende Flammpunkte und hoch liegende Zündpunkte, die festen Brennstoffe dagegen niedrig liegende Zündpunkte und hoch liegende (meist nicht bestimmbare) Flammpunkte.

Flammpunkt.

Gasöl	110° C
Petroleum . .	30°
Benzin. . . .	15°
Xylol	30°
Teeröl	90°

Der Brennpunkt des Koks, d. h. die Temperatur, bei welcher der Koks nach dem Entzünden weiterbrennt, liegt relativ sehr hoch. Koks bedarf nach der Erhitzung auf die Entzündungstemperatur zum Fortbrennen eines sehr lebhaften Luftzuges und einer starken Schichtenhöhe. Ein einzeln aus dem Feuer genommenes Koksstück erkaltet schnell an der Luft, wie man beim Drücken des Koksofens an einzeln liegenden Koksstücken bemerken kann; sie verlieren ihre Rotglut und werden schwarz, weil die Wärme rasch durch Strahlung und Leitung entweicht und so die Temperatur unter die Entzündungstemperatur sinkt. Bei starker Koksschicht liegen die Verhältnisse anders, da brennt der Koks weiter; beim Heizen von Zimmeröfen und Zentralheizungen ist dies wohl zu beachten.

Torfkoks, dessen spezifisches Gewicht sehr gering ist (0,23—0,38) und der daher sehr porös und leicht entzündlich ist, glimmt selbst bei schwachem Luftzuge fort.

Bei Holzkohle von 300° liegen die Entzündungsverhältnisse noch günstiger, zumal mit Rücksicht auf ihren hohen Gehalt an Wasserstoff (4%), sie findet daher auch zur Fabrikation des gewöhnlichen Schießpulvers Verwendung.

Spezifische Wärme.

1. Die (wahre) spez. Wärme bei der Temperatur t stellt den Grenzwert dar, welchem die mittlere spez. Wärme zustrebt, wenn das Temperaturintervall immer kleiner wird und sich Null nähert.

2. Mittlere spez. Wärme zwischen den Temperaturen t_0 und t_1 ist der Quotient der Erhitzungswärme durch die Temperaturdifferenz und

3. Erhitzungswärme zwischen den Temperaturen t_0 und t_1 ist gleich der Wärmemenge, welche man einem Körper zuführen muß, um ihn von der ersten auf die zweite Temperatur zu erwärmen.

Die spezifische Wärme des Koks wächst wie bei allen festen Körpern mit der Temperatur; sie stellt sich bei 100° geringer als die der Holzkohle, bei 600° stellt sie sich fast gleich hoch; bei höheren Temperaturen wird sie aber beinahe doppelt so groß, wie die folgende Tabelle von C. Schinz[1]) ergibt:

Spezifische Wärme von Saarkoks.

Temperatur	Saarkoks	Buchenholzkohle
100° C	0,157139	0,24150
200	0,176511	0,24410
300	0,195884	0,24669
400	0,215228	0,24929
500	0,234632	0,25189
600	0,254006	0,25449
700	0,273380	0,25709
800	0,292753	0,25968
900	0,312125	0,26228
1000	0,331497	0,26488
1100	0,350869	0,26748
1200	0,370241	0,27009
1300	0,389613	0,27268
1400	0,408985	0,27528
1500	0,428357	0,27788
1600	0,447729	0,28048
1700	0,467101	0,28308
1800	0,486473	0,28567
1900	0,505845	0,28827
2000	0,525217	0,29087

Neuere Untersuchungen von Dr.-Ing. Carl Otto[2]) ergaben für Ruhrkoks folgende Ergebnisse:

Spezifische Wärme von Ruhrkoks.

bei 750° C	0,377	bei 950° C	0,394
840°	0,390	1050°	0,400

Für Holzkohle fand L. Kunz[3])

bei 435°	0,243
561°	0,289
728°	0,329
925°	0,356
1059°	0,368
1197°	0,376
1297°	0,382

[1]) C. Schinz, Dokumente betreffend den Hochofen. Berlin 1868, S. 32.

[2]) Dr.-Ing.-Dissertation der Breslauer Technischen Hochschule 1913.

[3]) Diss. Bonn 1904, S. 28, „Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen".

Die spezifische Wärme von Graphit und Diamant stellt sich nach Weber[1]) vergleichsweise wie folgt:

Spezifische Wärme von Graphit (nach Weber).

Temperatur	Graphit	Diamant
— 50°	0,114	0,063
— 11°	0,144	0,095
+ 11°	0,160	0,113
+ 58°	0,199	0,153
+140°	0,254	0,222
+606°	0,445	0,441
+985°	0,467	0,459

Für Retortenkohle fand der Pariser Gasingenieur Euchène[2]) für die wahre spezifische Wärme folgende Interpolationsformeln, von denen die erste zwischen 0 und 300 und die zweite zwischen 300 und 1000° Gültigkeit besitzt:

0—300° $$c = 0{,}16 + 0{,}64\, t \,\frac{t}{1000}$$

300—1000° $$c = 0{,}3 + 0{,}2\, t \,\frac{t}{1000}$$

Wärmeleitfähigkeit. Poröser Koks ist weniger leitungsfähig als dichter Koks und besonders als solcher aus gestampfter Kohle, weil die Leitungsfähigkeit fast annähernd mit dem spezifischen Gewicht proportional zunimmt.

Die große Wärmeleitungsfähigkeit, welche Hochofenkoks gemäß nachfolgender Zusammenstellung gegenüber Holzkohle besitzt, bleibt von nicht zu unterschätzender Bedeutung, da die Erwärmung der Beschickung des Hochofens zu einem gewissen Teil durch Wärmeleitung erfolgt. Auch bei Füllöfen zur Zimmerheizung usw. erweist sich diese verhältnismäßig große Wärmeleitungsfähigkeit des Koks sehr vorteilhaft.

Wärmeleitfähigkeit[3]).

1.	Koks, gepulvert	(0—100°)	0,00044
2.	Holzkohle, „	(0—100°)	0,00022
3.	Retortenkohle, gepulvert	(20—100°)	0,00040
4.	„ kompakt	(0—100°)	0,01477
5.	Schamottesteine	(0—500°)	0,00140
6.	„	(0—1300°)	0,00310
7.	Magnesiasteine	(0—1300°)	0,00620

[1]) Weber, l. c.

[2]) Le Chatelier, Vom Kohlenstoff, S. 51/52.

[3]) J. W. Richards, Metallurgische Berechnungen (Deutsch von B. Neumann und P. Brodal) 1913, S. 176.

Genaue Bestimmungen über die Wärmeleitfähigkeit des Koks liegen zurzeit[1]) nicht vor, obwohl ihre Kenntnis für die Übertragung der Wärme von den Heizwänden der Koksöfen sehr wünschenswert erscheint. Violette gibt die Wärmeleitfähigkeit der Holzkohle (bei verschiedenen Temperaturen hergestellt) gemäß folgender Tabelle im Vergleich zu Eisen an, doch dürften seine Untersuchungen wohl der Nachprüfung bedürfen.

Wärmeleitfähigkeit der Holzkohle.

Verkokungstemperatur der Holzkohle	Wärmeleitfähigkeit der Holzkohle bezogen auf Eisen = 100
160° C	59,5
200	60,1
250	60,1
300	61,6
1025	64,2
1250	65,2
1500	66,3
Gasretortenkohle	84,7
Eisen	100,0

Die Einwirkung von heißem Kohlendioxyd auf Koks unter Umsetzung des Kohlendioxyds in Kohlenoxyd nach der Gleichung

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

stellt sich sehr verschieden; sie erfolgt erst bei 500—600° C, wie die folgenden Untersuchungen des Verfassers beim Überleiten von 10 l CO_2 über 10 g je Koks von 4 mm Größe in 2 Stunden vor Augen führen. In der ersten halben Stunde sind die Gewichtsverluste größer als in den folgenden, weil die Oberfläche, welche der Koks im Anfang dem heißen Gas darbietet, infolge der vielen vorspringenden Kanten und Ecken größer ist als später, wo diese Unebenheiten durch das heiße Kohlendioxyd verzehrt sind:

Einwirkung von Kohlendioxyd auf Koks.

Temperatur	Herkunft des Koks				
	Westfalen	Saarbezirk	Sachsen	Oberschlesien	Niederschlesien
°C	Gew.-Verlust g	Gew.-Verlust g	Gew.-Verlust g	Gew.-Verlust g	Gew.-Verlust g
300	0,027	0,012	0,014	0,020	0,027
350	0,059	0,033	0,034	0,035	0,037
375	0,048	0,032	0,031	0,032	0,033
400	0,046	0,029	0,030	0,042	0,030
500	0,046	0,185	0,473	0,216	0,394
600	0,392	0,402	0,671	0,368	0,409

[1]) Verfasser hofft demnächst diese Lücke auszufüllen.

Der relativ weiche sächsische Koks unterliegt hiernach schon viel früher und in viel höherem Maße dem oxydierenden Angriff des Kohlendioxyds als die anderen Kokssorten, besonders als der westfälische, der seinerseits erst bei 600° in dem Maße angegriffen wird, wie andere bei 500° C. Die einzelnen Teile eines Koksstückes werden nach Versuchen des Verfassers mit oberschlesischem Koks ebenfalls verschiedenartig von heißem Kohlendioxyd angegriffen:

Einwirkung von Kohlendioxyd auf verschiedene Teile eines Koksstücks.

Temperatur	Mitte	Fuß Gewichtsverlust	Kopf
200° C	0,009 g	0,004 g	0,015 g
300	0,018	0,009	0,026
400	0,028	0,011	0,031
500	0,100	0,021	0,092
600	0,323	0,064	0,181

Die Einwirkung des Kohlendioxyds unterhalb der erwähnten untersten Temperaturgrenze für die Reaktion $CO_2 + C = 2\,C$ erfolgt nicht auf den Kohlenstoff des Koks, sondern auf die im Koks mehr oder weniger vorhandenen flüchtigen Bestandteile (Kohlenwasserstoffe), wie Untersuchungen von Thörner[1]) klar zeigen. Thörner fand bei Behandlung von Koks in Linsenkorngröße mit heißem (beginnende Rotglut) Kohlendioxyd bei verschiedenen Kokssorten 0,2—0,86% Glühverlust in der ersten Stunde, in der zweiten dagegen keine weitere Gewichtsabnahme; Fichtenkohle verlor in der ersten Stunde 20,1%, in den folgenden nur noch 1,45 bzw. 1,20%. Wäre der Gewichtsverlust vorwiegend durch Zersetzung der CO_2 nach der Formel

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

erfolgt, so hätte der Gewichtsverlust in der zweiten und dritten Stunde der Einwirkung ein annähernd gleicher sein müssen.

Zur Vervollständigung seiner Untersuchungen bestimmte Thörner auch noch den Glühverlust in reinem getrocknetem Wasserstoffstrom beim Erhitzen auf Weißglut, um so jede oxydierende Wirkung auszuschließen:

Gewichtsverlust beim Glühen von Koks im Wasserstoffstrom.

Westfälischer Koks	Verlust %
von Zeche Friedrich der Große . . .	0,25
„ Köln-Müsener Bergwerksverein .	1,40
„ „ „ .	1,15
„ „ „ .	1,13
„ Karlsglück & Planetenfeld . . .	1,55

[1]) Thörner, Stahl und Eisen 1886, I, S. 77.

Westfälischer Koks	Verlust %
von Massen	1,70
„ Westhausen	1,70
„ Dannenbaum	0,75
Meilerkoks	29,70
Birkenkohle	13,20
Buchenkohle	11,80
Eichenkohle	13,20
Fichtenkohle	17,90

Diese Verluste, besonders groß beim Meilerkoks, erklärten sich durch das Vorhandensein in Poren okeludierter Kohlenwasserstoffe — bei den Holzkohlen natürlich auch durch noch unverkohlte Holzfaser —, die trotz der im Koksofen herrschenden hohen Temperatur dort nicht entweichen, weil ihre Spannung nicht genügt, um aus der zusammengebackenen glasigen Koksmasse sich einen Ausweg zu schaffen, wie das bei dem auf Linsengröße zerkleinerten Versuchsmaterial Thörners ja keine Schwierigkeit mehr hat.

Nach Versuchen von Sir L. Bell[1]) ergab englischer Koks (die getrocknete Probe war im Tiegel und im Gebläseofen $^1/_2$ Stunde lang einer Temperatur ausgesetzt, bei der Porzellan erweicht; der betreffende Tiegel wurde seinerseits in einen größeren mit Holzkohlenpulver gefüllten Tiegel gesetzt), Glühverluste von 3,27% und von 5,23%. Dieser Glühverlust bezog sich aber nur zu einem Drittel auf Kohlenstoff, während der übrige Teil das gesamte Wasser umfaßte, sowie die Hälfte der vorhandenen Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffmenge. Der Schwefelgehalt blieb fast derselbe. Die Einzelheiten bringt folgende Tabelle:

	Koks I			Koks II		
	Vor dem Glühen %	Nach dem Glühen %	Glühverlust %	Vor dem Glühen %	Nach dem Glühen %	Glühverlust %
C	87,60	56,58	1,02	86,36	84,75	1,61
H	0,25	0,10	0,15	0,51	0,17	0,34
O + N	1,20	0,55	0,65	1,77	0,89	0,88
S	1,05	0,98	0,07	1,07	1,02	0,05
Asche	8,52	8,43	—	7,94	7,94	—
Wasser	1,38	—	1,38	2,34	—	2,35
	100,00	96,64	3,27	100,00	94,77	5,23

Die Reaktion $CO_2 + C = 2CO$ verläuft bis 800° sehr langsam. Verfasser erhielt beim Überleiten von 10 l CO_2 über je 10 g Koks in 2 Stunden

bei westfälischem Koks und	600° C	0,87 Vol. Proz. CO
bei oberschlesischem Koks und	700° C	1,10 „ „
„	800° C	6,25 „ „

[1]) L. Bell, l. c.

Bei Holzkohle stellte sich nach Boudouard[1]) die Einwirkung des Kohlendioxyds vergleichsweise wie folgt:

Zeitdauer	Temperatur 650° C	800° C
8 Min.	18,2 %	60,1 %
1 Std. 4 „	28,3	90,1
6 „	34,8	93,7
8 „	36,9	—
9 „	37,6	93,6
12 „	38,5	—

Bei Holzkohle also vermag das Kohlendioxyd stärker anzugreifen, weil abgesehen von der verschiedenartigen Modifikation der Holzkohlensubstanz das heiße Gas infolge der langen Porenkanäle der Holzkohle bis tief in das Innere der Holzkohle eindringt und von allen Seiten seinen oxydierenden Einfluß ausübt. Bei Koks spielt aber wegen des Vorhandenseins mehr abgeschlossener Porenräume, in die das Gas nicht so leicht eindringen kann, die Porosität weniger eine Rolle. Es bestehen zwischen Porosität und Glühverlust jedenfalls keine bestimmten Beziehungen. So betrug z. B. nach Ott der Glühverlust bei

einer mittleren Porosität von 48,19% im Durchschnitt 5,07% und bei einer mittleren Porosität von 56,73% im Durchschnitt 4,99%.

Der Schwerpunkt hinsichtlich der Angreifbarkeit des Koks durch CO_2 bei höherer Temperatur liegt in der Beschaffenheit der Kokssubstanz. So erhielt z. B. L. Lévêque bei Koks von Decazeville aus ein und derselben Kohle bei einem spezifischen Gewicht des Koks von 0,88 (im Otto-Ofen) einen Gewichtsverlust von 13,10% durch CO_2 und bei einem spezifischen Gewicht von 0,78 (im Coppee-Ofen) einen Verlust von nur 5,64%. Fulton[2]) führt solchen Unterschied wesentlich zurück auf die Verschiedenartigkeit der Koksöfen, insbesondere die verschiedenartige Höhe der Hitze und die Anheizgeschwindigkeit und betont ferner im Vergleich zu den Bienenkorböfen die höhere Koksausbeute der Teeröfen, die die Unreinheiten des Koks bezüglich des Volumens weniger in die Erscheinung treten läßt. Nach Fulton ergab z. B. Bloßbergkohle (15—20 % flüchtige Bestandteile), Appalachian Kohlenfeld,

a) im Beehive-Ofen verkokt = 61 % Koksausbeute,
b) im Teerofen „ = 78 % „

Mit heißem CO_2 dieselbe Zeitlang behandelt:

ad a) 34,6% Gewichtsabnahme und
ad b) 11,2% „

[1]) Principles of the manufacture of iron and steel. London 1884.
[2]) Fulton, l. c. S. 395.

Also 17% höhere Koksausbeute und 22% geringere Gewichtsabnahme beim Teerofenkoks.

Sir L. Bell[1]) fand beim Überleiten von trockener CO_2 in heller Rotglut über Holzkohle, porösen und dichten Koks in dem entstehenden Gasgemenge nachstehendes Verhältnis zwischen CO_2 und CO, das den Oberflächeneinfluß treffend kennzeichnet:

Holzkohle . .	35,20% CO_2	und	64,80% CO
poröser Koks .	69,81		30,19
dichter Koks .	94,56		5,44

Erst über 900° verläuft die Reaktion $CO_2 + C = 2\,CO$ schnell.[2])

Untersuchungen von L. Lévêque[3]) über die Oxydation des Koks durch CO_2 bei hoher Temperatur.

Herkunft des Koks	Asche %	Flüchtige Bestandteile %	Spez. Gewicht scheinbares %	Spez. Gewicht wirkliches %	Oxydation bei 600—950° C %	Oxydation bei 600—1000° C %	Zunahme d. Gewichtsverlustes bei 950—1000° %
1. Decazeville gestampft .	15,00	0,90	0,90	1,78	0,40	1,82	1,42
2. Campagne gestampft . .	10,30	0,60	0,91	1,86	0,86	2,52	1,66
3. Aniche Hochofenkoks .	14,00	1,60	0,87	2,04	0,96	2,79	1,83
4. Carmaux	10,50	1,14	0,93	1,95	1,03	4,90	3,87
5. Campagnac	8,80	0,64	0,85	2,13	1,11	5,40	4,29
6. St. Etienne Qualität I .	9,00	1,40	0,80	1,95	2,28	5,18	2,90
7. St. Etienne Qual. special	5,00	1,00	0,71	2,07	2,67	7,88	5,21
8. Albi, gestampft	10,00	0,66	0,95	2,27	3,40	11,04	7,64
9. Campagnac	11,70	2,16	0,85	1,78	3,42	11,80	8,38
10. Roche-la-Molière	12,80	1,00	0,89	1,95	3,84	12,30	8,46
11. Aniche, Gießereikoks . .	9,50	1,40	0,88	2,01	4,13	7,52	3,39
12. „ Hochofenkoks .	12,00	1,00	0,90	2,10	4,13	6,24	2,11
13. Douchy, Gießereikoks .	14,50	1,40	0,92	2,10	4,20	8,82	4,62
14. Decazeville	9,75	3,60	0,95	1,71	4,83	13,85	9,02
15. Albi, ungestampft . . .	13,00	1,22	0,89	1,86	5,04	14,80	9,76
16. La Grand'Combe	17,00	1,40	0,88	2,07	5,19	12,20	7,01
17. Albi	11,00	0,50	0,87	2,09	5,22	15,19	9,97
18. Decazeville	16,00	0,70	0,78	1,81	5,64	16,00	10,36
19. Mines de la Loire . . .	15,40	0,50	0,83	1,99	5,75	9,65	3,90
20. Aniche, Gießereikoks . .	9,50	1,20	0,91	1,96	6,10	9,66	3,56
21. St. Etienne, Hochofenkoks	12,00	1,25	0,80	1,91	6,72	10,00	3,28
22. Molière-Bessèges	11,70	1,10	0,85	1,88	7,08	15,80	8,72
23. Albi, ungestampft . . .	10,00	0,30	0,90	2,26	7,86	17,50	9,64
24. Douchy, Hochofenkoks .	13,60	1,60	0,86	2,26	9,62	13,20	3,58
25. Decazeville, ungestampft	14,70	0,70	0,88	1,83	13,10	25,92	12,82

[1]) Principles of the manufacture of iron and steel. London 1884.
[2]) Le Chatelier, l. c. S. 170.
[3]) Bull. de la Soc. de l'Ind. Min. 1906, 4. Serie, T. V, p. 441.

So fand L. Lèvêque bei 25 französischen Koksuntersuchungen durch Überleiten von je 60 l CO_2 über je 5 g erbsengroßen Koks während 3 Stunden von 600—950° C einen Gewichtsverlust von 4,58% und von 600—1000° einen solchen von 10,48%, d. h. von 950—1000° C stellte sich der Gewichtsverlust höher, als von 600—950° C, nämlich 5,90% gegen 4,58%. Dabei stellte sich aber der Gewichtsverlust bei der Temperatur über 950° C nicht prozentual gleich hoch für die einzelnen Koksmarken, vielmehr ergab z. B. Koks von Douchy, der bis 950° C an vorletzter Stelle stand, d. h. fast am meisten oxydiert wurde, keine größere Gewichtsabnahme als Koks von Carmaux, der vorher die viertgeringste Abnahme gezeigt hatte; umgekehrt erlitt Koks von Molière-Bessèges fast dieselbe weitere Gewichtsabnahme, wie Koks von Roche-la-Molière, obwohl sie bis 950° C beinahe doppelt so groß war. Die näheren Angaben gehen aus der Tabelle hervor, welche auch die Gehalte an Asche und flüchtigen Bestandteilen im Koks bringt und besonders bei den Proben 7 und 12 und 3 und 24 zeigt, daß weder Aschengehalt, noch Menge der flüchtigen Bestandteile in bestimmten Beziehungen zur Angriffsfähigkeit durch CO_2 zu bringen sind.

Zu berücksichtigen bleibt aber auch, daß bei der Temperatur von über 900° C Reaktion $CO_2 + C = 2\,CO$ überhaupt für Hochofenkoks keine Rolle mehr spielt, weil gemäß nachstehender Tabelle[1]) der Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches im Hochofen bis zu 1000° stets größer ist, als dem Gleichgewicht dieser Reaktion entspricht und weil dann die Bildung des Kohlendioxyds fast ganz aufhört in Anbetracht des Umstandes, daß die Erze schon reduziert sind oder mit Kieselsäure zu Eisensilikaten zu schmelzen anfangen, auf die dann das Kohlenoxyd der aufsteigenden Hochofengase nicht mehr einwirken kann.

Hochofengaszusammensetzung[1]).

Höhe über der Formebene m	T°	P Atm.	N_2 %	CO %	CO_2 %	H_2 %	CH_4 %
Zentralrohr	160	0,0076	59,2	30,3	7,4	2,6	0,40
17,88	28	0,0085	60,3	29,4	7,6	2,25	0,40
15,625	540	0,022	60,0	31,2	5,9	1,95	0,40
13,945	660	0,038	61,3	34,0	3,0	1,15	0,40
12,125	710	0,065	61,8	34,5	2,1	1,15	0,40
10,025	738	0,082	62,3	34,6	2,00	1,00	0,45
8,19	770	0,100	62,2	34,8	1,55	1,05	0,40
6,54	796	0,120	62,5	34,8	1,25	1,05	0,40
4,66	860	0,150	62,8	34,9	1,05	0,95	0,40
2,54	1010	0,225	62,7	35,6	0,35	0,95	0,25
0,98	(1715)	0,250	64,5	34,0	0,25	0,85	0,20
Formenebene	600°	0,3500	79,0				

[1]) H. Niedt, l. c.

Bei den Versuchen mit Kohlendioxyd auf Hochofenkoks unter 900° bleibt die Verdünnung der Kohlensäure im Hochofengas ebenfalls zu berücksichtigen; die Angreifbarkeit durch CO_2 kann infolgedessen auch bei diesen Temperaturen keine so umfangreiche sein wie bei dên Laboratoriumsversuchen. Andererseits aber enthält das Hochofengas auch Wasserstoff, der ebenfalls die Kokssubstanz angreift, so daß die Gewichtsabnahme doch bei 800° C fast $3^1/_2$% ausmacht, allerdings auch nur bei Kokspulver von 4 mm Größe. Die nachstehende Tabelle führt diese Einwirkung von Hochofengas auf oberschlesischen Koks bei 300—800° C vor Augen:

Einwirkung von Hochofengas auf oberschlesischen Koks.

	Hochofengas %	Hochofengas %	Hochofengas %
CO_2	7,7	7,9	8,0
O_2	0,6	0,3	0,3
COCO	30,7	31,0	30,8
H_2	2,6	1,8	2,8
N	58,4	59,0	58,1
CH_4	—	—	—
Temperatur °C	**Gewichtsabnahme von 10 g g**	**Gewichtsabnahme von 10 g g**	**Gewichtsabnahme von 10 g g**
300	0,1190		
400	0,1513		
500		0,1583	
600		0,1600	
700			0,2031
800			0,3410

Was das Verhalten des Koks gegen glühende Gebläseluft anbelangt, so verbinden sich bekanntlich Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlendioxyd nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern erst bei 300° C. Die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Kokssubstanz stellt sich nach Untersuchungen des Verfassers[1][2]) bei 400° C noch sehr gering, auch bei 450° C ist sie noch nicht besonders hoch; erst bei einer höheren Temperatur von etwa 480° C findet erhebliche Kohlendioxydbildung statt, die dann bei 700° C ihren Höhepunkt erreicht.

[1]) O. Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, S. 517.

[2]) Die Ergebnisse dieser Untersuchung stimmen mit den bisher in der Literatur veröffentlichten ähnlichen Untersuchungen nicht überein. Es rührt dies daher, daß letztere, die von Ernst im Jahre 1893 ausgeführt wurden, sich in Wirklichkeit gar nicht auf Koks bezogen, sondern auf Kohle. Bei der Wiedergabe der Ernstschen Versuche in Fischers „Jahresbericht der Chemischen Technologie" wurde statt Kohle „Koks" abgedruckt und das ging dann weiter in alle Lehrbücher und selbst in die neuesten Werke über, ein Beweis dafür, wie wichtig es ist, bei der Wiedergabe von Untersuchungsergebnissen auf die Quellen zurückzugreifen, statt auf eine Wiedergabe aus zweiter Hand.

Einwirkung von Luft auf Ruhrkoks.

Temperatur °C	Koksmenge g	Zeit Std.	Luftmenge l	Abnahme g	CO_2 %	O_2 %	CO %	N %
401	10	2	10	0,1233	1,8	10,5	—	87,7
420	10	2	10	0,0998	1,9	11,5	0,6	86
450	10	2	10	0,1189	3,5	12,6	0,1	83,8
480	10	2	10	0,1390	15,1	—	1,4	83,5
495	10	2	10	0,1266	16,0	—	0,8	83,2
675	10	2	10	1,1176	17,3	—	0,9	81,8
700	10	2	10	1,1811	18,7	—	—	81,3
750	10	2	10	1,1306	18,3	—	—	81,7
800	10	2	10	1,1576	17,0	—	—	83,0
875	10	2	10	1,2345	17,6	—	0,2	82,2
900	10	2	10	1,3274	18,3	—	0,9	80,8
975	10	2	10	1,6532	17,9	—	1,2	80,9
1000	10	2	10	1,8294	18,2	—	2,8	79,0

Je nach der Qualität der Kokssubstanz und der Dauer der Sauerstoffeinwirkung fällt die Einwirkung verschiedenartig aus. Die folgende Tabelle läßt dies deutlich erkennen.

Einwirkung von Luft auf Koks verschiedener Herkunft.

	Koks aus:	Oberschlesien	Niederschlesien	Sachsen	Saarbezirk	Ruhrbezirk
	Temperatur	900° C	900° C	900° C	900° C	900° C
	Koksmenge	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
	Luftmenge i. d. Stunde	5 l	5 l	5 l	5 l	5 l
Versuch a)	Zeitdauer	2 Std.	2 Std.	2 Std.	2 Std.	2 Std.
	Abnahme	1,367 g	1,564 g	1,517 g	1,327 g	1,327 g
Versuch b)	Zeitdauer	4 Std.	4 Std.	4 Std.	4 Std.	4 Std.
	Abnahme	3,692 g	1,949 g	1,541 g	1,632 g	1,845 g
Gaszusammensetzung in Vol. Proz.:						
	Kohlendioxyd	9,8	13,0	15,4	12,6	16,5
	Sauerstoff	0,8	—	0,6	—	0,1
	Kohlenoxyd	26,6	12,0	10,8	7,2	6,0
	Stickstoff	62,8	75,0	73,2	77,2	77,4

Man sieht als Folge der längeren Versuchsdauer bei allen Koksaorten eine gesteigerte Gewichtsabnahme, besonders bei dem oberschlesischen Koks, der auch die stärkste Kohlendioxydabnahme und die stärkste Kohlenoxydbildung zeigt, was sonder Zweifel auf die Qualität der Kokssubstanz, insbesondere die Dichtigkeit, zurückzuführen ist.

Wie sehr die Art der Kokssubstanz auf die Verbrennlichkeit des Koks von Einfluß ist, zeigen die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche mit hartem Koks von Connellsville und weichem Koks von Poccahontas in Amerika. Die Verbrennung erfolgte in stehenden Öfen bei gleicher Luftzufuhr. Das Ergebnis war, daß der harte Koks mehr als doppelt so lange Zeit im Feuer stand als der weiche Koks.

Verbrennlichkeit des Koks.

Zur Verbrennung gelangte harter Koks von Connellsville und weicher Koks von Poccahontas (Bienenkorbofen-Koks).

Probe	Koksqualität	Gewicht kg	Verbrennungszeit Std.	Min.	Asche %	Stückgröße
1	hart	75	17	—	12	mittel
	weich	75	8	15	10	
2	hart	50	11	15	11	mittel
	weich	50	6	—	9	
3	hart	50	13	45	11,75	großstückig
	weich	50	6	—	10,00	mittel
4	hart	50	11	15	10	mittel
	weich	50	4	40	8	
5	hart	50	12	15	11	großstückig
	weich	50	6	—	10	mittel
6	hart	50	10	40	11,5	klein
	weich	50	4	25	9,0	
Durchschnitt:						
	harter Koks		11	38	11,04	
	weicher Koks . . .		5	36	9,30	

Die Verbrennung erfolgte ein stehenden Öfen bei gleicher Luftzufuhr.

Nach Thörner[1]) ist das Verbrennungsverhältnis:

von gewöhnlichem	Koks	zu	Birkenkohle	= 1: 1,97
„	„	„	Fichtenkohle	= 1: 1,97
„	„	„	Meilerkoks	= 1: 1,72
„	„	„	Buchenkohle	= 1: 1,58
„	„	„	Eichenkohle	= 1: 1,55
„	„	„	Steinkohle	= 1: 1,45
„	„	„	Anthrazit	= 1: 0,89

Koks verbrennen demnach rascher als Anthrazit; hingegen sind Koks schwerer verbrennlich als Holzkohle, sie bleiben daher länger als jene im Ofen „stehen" und kommen besser vorgewärmt zur Verbrennung, wodurch sich ihre Wirkung steigert. Mit Erhöhung der Pressung und Temperatur des Windes wächst die Verbrennlichkeit.

Was den Brennwert des Koks anbetrifft, so vergleicht man denselben teils der Quantität, teils der Temperatur nach und unterscheidet demgemäß zwischen „absolutem" und „pyrometrischem" Heizeffekt.

Unter absolutem Heizeffekt versteht man die Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit (1 kg) Koks bei der Verbrennung entwickelt, ausgedrückt in Kalorien oder Wärmeeinheiten (WE). Eine Kalorie ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich bleibt, um 1 kg Wasser von 0° auf 1° zu erhitzen.

[1]) Stahl und Eisen 1886, S. 71 ff.

Der absolute Heizeffekt läßt sich aus der chemischen Zusammensetzung der Brennstoffe mit für die Praxis hinlänglicher Genauigkeit berechnen (vgl. nächstes Kapitel).

Nachstehend folgt eine vergleichende Zusammenstellung der Heizkraft verschiedener Kokssorten.

Absoluter Heizwert von Koks.[1])

Koksart	Brennbare Substanz	Heizwert
Hochofenkoks	92,17 %	7315 WE
	91,13	7237
	89,49	7063
Gießereikoks	94,32	7434
	92,67	7368
	92,25	7237
	89,92	7146
Brechkoks	92,14	7346
	91,03	7207
	89,56	7070
Nußkoks	90,92	7178
Knabbelkoks[2])	91,84	7377
Gaskoks	93,67	7491
	91,88	7305
	90,34	7178
	89,34	7152
	86,90	6852
	85,33	6736
Holzkohle		7000
Torfkoks		6500—7000
Braunkohlenkoks . . .		6700

Von großer Wichtigkeit für die Praxis ist der pyrometrische Heizeffekt des Koks, d. h. die bei seinem Verbrennen entstehende Temperatur, da von ihr die Möglichkeit der Durchführung mancher metallurgischer Prozesse abhängt.

Je höher sich das spezifische Gewicht des Koks stellt, d. h. je dichter Koks ist, desto höher wird seine Verbrennungstemperatur, weil die Verbrennungsprodukte des Koks infolge des geringen Raumes, den er einnimmt, im ersten Augenblick mit weniger wärmeaufnehmenden Materialien in Berührung kommen, so daß die Temperatur im Verbrennungsraume höher ausfällt, als wenn die Verbrennungsgase in statu nascendi sofort mehr Wärme abgeben müssen.

[1]) Nach Streit, l. c.

[2]) Ungar, mit 1,77% H.

Zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur trägt ferner die Vorwärmung der Luft usw. bei, da mit erhitzter Gebläseluft dem Ofen eine gewisse Wärmemenge zugeführt wird, die nicht erst durch Verbrennung von Koks in demselben erzeugt zu werden braucht. Andererseits wirkt das im Koks enthaltene Wasser durch seine hohe spezifische, bzw. latente Wärme merklich erniedrigend auf die Verbrennungstemperatur (spezifische Wärme des Wasserdampfes = 0,4750). In gleicher Weise nimmt der pyrometrische Heizeffekt ab mit der Zunahme der zur Unterhaltung der Verbrennung zugeführten Luftmenge, weil der $^4/_5$ der Luft ausmachende Stickstoff nur Wärme verbraucht, wodurch eine bedeutende Wärmevergeudung unnützerweise erfolgt, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

Koks mit der theoretisch benötigten Luftmenge verbrannt,
entwickelt ca. 2400° C,

Koks mit dem doppelten Luftvolumen verbrannt,
entwickelt ca. 1340° C.[1])

Anforderungen an Hochofenkoks und Gießereikoks.

Faßt man die normalen Anforderungen, welche der Hüttenmann[2]) an die Eigenschaften eines guten Hochofenkoks und Gießereikoks stellt, zusammen, so ergibt sich folgende Übersicht:

Anforderungen an Hochofenkoks.

1. 9% Asche
2. 5% Wasser
3. 1—1,25% Schwefel
4. 6% Staub am Empfangsort
5. 50% Porenraum

(1.–5.) als Maximum

6. 100 kg Druckfestigkeit pro Quadratzentimeter als Minimum.

Anforderungen an Gießereikoks.

	Klasse I.	Klasse II.	
1.	8% Asche	9% Asche	Maximum
2.	5% Wasser	5% Wasser	Maximum
3.	1% Schwefel	1—1,25% Schwefel	Maximum
4.	6% Staub am Empfangsort		Maximum
5.	40% Porenraum		Maximum
6.	100 kg Druckfestigkeit (Minimum).		

[1]) Vgl. auch nächstes Kapitel: „Bestimmung des pyrometrischen Heizeffekts".

[2]) Auf den Kohlenzechen z. B. in Rheinland-Westfalen erklärt man den Preisunterschied zwischen Hochofen- und Gießereikoks durch das Aussuchen nur guter Stücke beim Gießereikoks und durch vorsichtiges Verladen, wodurch sich die Arbeitskosten erhöhen; Hochofenkoks wird nur bei garantierter Mindestmenge und nur an Hochofenwerke geliefert.

Im übrigen aber möge der Hüttenmann die nachstehenden Worte Dr. Mucks[1]) beherzigen:

Achtsamkeit auf Koks und Kohlen
Sei dir jederzeit empfohlen.
Wenn auch Zechen nie probieren,
Wissentlich euch anzuschmieren,
Habt ihr manchmal doch zur Klage
Ein'gen Grund. Nicht in der Lage
Ist die Zeche, ausnahmslos
Euch zu liefern Prima bloß.
Ihre großen Kohlenhaufen
Muß sie schließlich doch verkaufen!
Und so kommt's wohl manchmal vor,
Daß der Zeche Platzmajor, [irrend,
Doch als Mensch auch menschlich
Scharf genug nicht kontrollierend,
Ziegelkohle, Stubenbrand
Oder so was euch gesandt.
Schimpft da nicht gleich „krummer
Reklamieret höflich, und [Hund",
Längstens schon nach 14 Tagen
Habt ihr wieder euch vertragen. —
Eh' du dir die Gicht versaust,
Tu'st du wohl, daß du vertraust
Blindlings keinem Material;
So sei's auch beim Koks der Fall.
Was ich dir zu sagen eile,
Ist vorab, daß Vorurteile
Über dies Erzeugnis sehr
Allgemein verbreitet. Er
— Nämlich Koks — wird meist taxiert
Nach dem Äußeren, und man irrt
Zwar nicht immer, doch zuweilen
Wenn man Koks beur- will teilen
Nach der Farbe, nach dem Glanz.
Auch nicht unrecht hat man ganz,
Denn es ist ja landbekannt,
Daß, wenn Koks nicht gar gebrannt,
Seine Farbe sammetschwärzlich
Und dem Koksmann wird es herzlich
Schwer gemacht vom Hüttenmann,
Bis er dem beweisen kann,
Daß der Koks doch völlig gar,
Wenn auch ziemlich schwarz er war,
Und daß diese Schwärze sehr
Häufig kommt vom Löschen her.
Löscht man mit zu dickem Strahl,
Kommt das vor schier jedesmal.
Also ist der Silberglanz
Keineswegs entscheidend ganz
Für des Kokses innre Güte
Keineswegs — Gott behüte.
Koks sei fest, doch sei er nicht
Porenarm und gar zu dicht.
Denn, wie unschwer einzusehen,
Muß da langsam vor sich gehen
Oxyda- und Reduktion.
(Siehste wohl, das kommt davon.) —
Daß von Asche abgesehen
Koks aus Kohlenstoff bestehen,
Das ist eine alte Mär',
Heut auch noch verbreitet sehr.
Doch wenn man den Koks verbrennt,
Findet sich noch manch Prozent
Sauer-Wasser-Stickstoff munter,
Oft 5%, doch meist darunter. —
Schwefel will in Koks hedeuten
Ziemlich viel zu allen Zeiten,
Weil man ihn nur bannen mag
Durch sehr verstärkten Kalkzuschlag. —
Doch der böse Phosphorus
Macht im Koks schon mehr Verdruß,
Wenn er auch im schlimmsten Falle
Auf der zweiten Dezimale
Auftritt erst. Für Bessemer
Rechnet man damit schon sehr.
In dem Koks zu keiner Zeit
Fehlt zum Schluß die Feuchtigkeit,
Welche sich recht hoch berechnet,
Wenn's darauf geschneit, geregnet.
Hierauf muß man Rücksicht nehmen,
Sonst führt es zu unbequemen
Äußerst läst'gen Reibereien
Mit den werten Kokereien.
Fünf Prozent im Maximum
Konzedier' — und damit schrumm.

[1]) Emu Ceka, Lehrreiche Verslein für Eisenhüttenleute, S. 31 ff.

Zweiter Teil.

IX. Chemische Untersuchungsmethoden.

Probenahme des Koks. Vielfach werden bei der Probenahme von den äußeren oder inneren Teilen der Koksstücke Stücke von Walnußgröße abgehauen. Da die äußeren Koksteile mehr Asche und Wasser enthalten, so erhält man im ersteren Falle zu hohen Wasser- und Aschengehalt und im letzteren zu niedrige Resultate; außerdem können beim Abschlagen der Stücke auch Schieferteilchen abspringen und den Aschenbefund niedriger gestalten. Richtiger ist es daher, aus allen Hauptteilen eines Koksbrandes ganze Koksstücke herauszugreifen, die der halben Ofenbreite entsprechen, da der Kokskuchen beim Herausdrücken aus dem Ofen sich in zwei Hälften spaltet.

Probenahme für Wasserbestimmungen.

Alte Methode I.

Von den Koksbränden ist eine entsprechende Anzahl Stücke von verschiedenen Stellen des Brandes mit der Gabel zu entnehmen. Bei der Probenahme von den Waggons, bei der die Anwendung der Gabel erschwert ist, sind in regelmäßigen Abständen von jedem Waggon eine genügende Anzahl große und kleine Stücke, wie sie nebeneinander liegen, herauszugreifen. Diese so entnommenen Stücke werden auf Hartgußplatten[1]) zunächst auf Faust- bis Eigröße zerkleinert, gut gemischt und gevierteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden ebenfalls auf Hartgußplatten bis zur Walnußgröße zerkleinert, gut gemischt und abermals gevierteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden dann entfernt und der Rest wird möglichst rasch auf eine Korngröße von ca. 10 mm gebracht. Diese so zerkleinerte Menge wird gut gemischt und in vier Teile geteilt. Von diesen vier Teilen erhält zwei gegenüberliegende der Lieferant, einen Teil der Empfänger des Koks. Der vierte Teil wird als Schiedsprobe versiegelt beiseite gestellt. Zur Feststellung des Wassergehalts wird das Probegut bei nicht über 150° C Wärme so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

---

[1]) Nicht Platten aus gewöhnlichem Eisen, da dann leicht aus der Platte beim Zerkleinern des Koks Eisen aufgenommen werden kann, wodurch der Aschengehalt erheblich anwächst.

Diese Methode ist ziemlich einwandfrei, doch bleibt zu beachten, daß nasse Koksstücke sich mit bloßem Auge durch ihre schwarze Farbe von trockenen hellen Stücken leicht unterscheiden, so daß es also leicht möglich ist, von nassem Koks doch eine relativ trockene Probe zu entnehmen.

Neue Methode II (nach Wagener)[1].

Beim Zerkleinern des Koks in einer Glockenmühle und darauffolgendem Sieben des Koks verlieren die einzelnen Stücke einen erheblichen Prozentsatz ihres Wassergehaltes, wie aus nachstehenden Untersuchungen A. Wageners für gesättigte und ungesättigte Koksstücke desselben Brandes hervorgeht.

Tabelle I.

Gesättigter Koks.

H_2O des Koksstückes vor dem Mahlen %	Korngröße über 80 mm H_2O %	Korngröße 80—15 mm H_2O %	Korngröße 15—4 mm H_2O %	Korngröße unter 4 mm H_2O %	H_2O des Stückes nach dem Mahlen %	Abnahme %
20,4	15,9	14,8	11,8	12,3	14,6	5,5
20,0	17,0	11,5	11,5	11,4	13,8	6,2
19,5	15,6	13,4	11,9	12,7	15,6	3,9
16,0	14,5	13,0	11,1	12,3	12,9	4,0
20,0	17,8	15,9	14,3	14,0	18,1	1,9
19,4	16,9	16,3	15,0	16,6	16,4	3,0
17,6	12,0	11,3	10,2	12,7	11,6	6,0
18,6	15,4	15,1	15,3	16,5	15,7	2,9
16,3	14,7	12,0	10,5	11,6	12,6	2,1
16,2	12,8	10,8	9,0	11,3	11,1	5,1
18,49	15,3	13,4	12,0	13,1	14,27	4,06

Tabelle II.

Ungesättigter Koks.

H_2O des Koksstücks vor dem Mahlen %	Korngröße über 80 mm H_2O %	Korngröße 80—15 mm H_2O %	Korngröße 15—4 mm H_2O %	Korngröße unter 4 mm H_2O %	H_2O des Stückes nach dem Mahlen %	Abnahme %
13,4	11,4	9,8	9,9	12,5	10,8	2,6
10,8	9,2	10,1	10,4	13,4	10,0	0,8
12,2	11,4	11,9	7,8	12,7	11,1	1,1
7,8	6,7	5,8	5,1	10,1	6,6	1,2
7,4	6,7	6,9	6,9	10,1	7,3	0,1
8,0	6,5	7,7	8,0	10,0	7,3	0,8
9,9	8,65	8,7	8,0	11,5	8,86	1,1

Hiernach beträgt der Wasserverlust im Durchschnitt ca. 4% für gesättigte Koksstücke und ca. 1% für ungesättigte Stücke.

[1]) Ferrum, l. c.

Wagener schlägt infolgedessen folgende Art der Koksprobenahme für die Wasserbestimmung vor:

Aus jedem Eisenbahnwagen nimmt ein Arbeiter der Zeche mit einer im Betrieb gebräuchlichen Koksgabel von etwa 45 mm Zinkenweite zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenem Stand der Ladung drei Proben, aus je einer Gabelfüllung bestehend. Die Proben werden während der Ladung an einer beliebigen Stelle der Koksoberfläche entnommen, und zwar vom ersten Wagen zwei Proben aus dem unteren, eine Probe aus dem oberen Teil der Ladung, beim folgenden Wagen umgekehrt, zwei Proben oben, eine Probe unten usw. (vgl. Abb. 33).

Die Probemenge aus jedem Eisenbahnwagen entspricht also dem vollen Inhalt von drei Gabeln.

Damit der Arbeiter die Probe völlig unparteiisch nimmt, setzt er nach dem Betreten des Wagens eine nach den Seiten hin dicht abschließende dunkelgefärbte Brille auf, deren Farbe (grün, blau, rot usw.) innerhalb einer Woche jeden Tag wechselt.

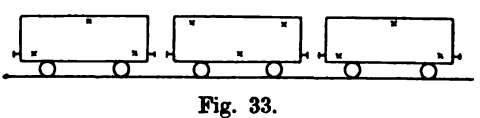


Fig. 33.

Durch diese dunkelgefärbte Brille sieht man sämtliche Koksstücke in derselben Farbe und kann infolgedessen die hellen, trocknen von den schwarzen, nassen Stücken nicht unterscheiden.

Die Zeit der Probenahme wird abwechselnd einen Tag vom Vertreter der Zeche und den anderen Tag vom Vertreter der abnehmenden Firma bestimmt und geschieht in deren Gegenwart. Der probenehmende Arbeiter, der wöchentlich abzuwechseln ist, entnimmt die beiden Proben an verschiedenen Stellen des Wagens derart, daß er die vor der angesetzten Gabel liegenden Stücke mit der Hand auf die Gabel legt.

Die so entnommene Probemenge wird in einem abgeschlossenen, mit Eisenplatten belegten Raum auf einen Haufen geschüttet, auseinander gebreitet und die Koksstücke mit einem Hammer möglichst rasch auf Faustgröße zerkleinert, gemischt und gevierteilt. Zwei gegenüberliegende Segmente in ungefährem Gewicht von 60 kg werden in einem tarierten Eisenblechkasten abgewogen und in einem großen, mit überhitztem Dampf auf ca. 150° geheizten Trockenschrank 24 Stunden getrocknet. Die Gewichtsabnahme entspricht dem gesuchten Wassergehalt.

Probenahme für Aschenbestimmungen.

Alte Methode I.

Das zur Wasserbestimmung entnommene und getrocknete Probegut wird auf Hartgußplatten weiter zerkleinert, bis es durch ein Sieb getrieben ist, das 15 Maschen auf 1 cm Länge besitzt und in gut verschlos-

sene Flaschen gefüllt. Zur Aschenbestimmung wird dieses Kokspulver im Achatmörser weiter zerrieben, gemischt und gevierteilt. Zwei Teile werden in die Pulverflasche zurückgegeben, die beiden anderen in der beschriebenen Weise weiter behandelt bis zu einem staubfeinen Pulver, dessen Gewicht wenigstens noch 5 g sein soll. Alsdann werden zweimal je 1 g in Porzellanschälchen eingewogen und im Muffelofen so lange verascht, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr zu bemerken ist.

Neue Methode II (nach Wagener).

Beim Zerkleinern der Koksproben in einer Glockenmühle und daraufolgendem Sieben des Koks zeigen meist die feineren Korngrößen einen höheren Aschengehalt als die gröberen, weil der in der Kohle enthaltene Schiefer beim Verkoken mürber wird als die harte Kokssubstanz und daher beim Zerkleinern dem Drucke zuerst nachgibt und sich so unter die feineren Körnungen mischt; die folgenden Untersuchungen A. Wageners führen dies vor Augen.

Tabelle III.

Mit H_2O gesättigter Koks.

Korngröße über 80 mm Asche %	Korngröße 80—15 mm Asche %	Korngröße 15—4 mm Asche %	Korngröße unter 4 mm Asche %
11,00	11,6	11,48	13,34
10,88	11,64	12,22	13,14
10,44	11,10	11,34	12,38
11,14	11,32	12,06	12,80
10,66	11,06	11,72	13,36
10,40	10,76	11,16	12,90
10,98	11,40	11,56	12,76
10,94	10,64	11,70	12,24
10,74	11,08	11,90	12,94
10,79	11,07	11,70	12,87

Tabelle IV.

Ungesättigter Koks.

Korngröße über 80 mm Asche %	Korngröße 80—15 mm Asche %	Korngröße 15—4 mm Asche %	Korngröße unter 4 mm Asche %
10,56	10,62	11,42	12,56
10,18	11,14	11,88	11,92
10,62	10,78	11,74	12,36
10,40	10,52	11,22	12,06
11,10	11,14	11,66	12,34
11,68	11,96	13,12	14,12
10,76	11,03	11,84	12,56

Auch der beim Zerkleinern der Koksprobe im Brecher entwickelte Staub weist aus demselben Grunde einen höheren Aschengehalt auf, wie die nachstehenden Untersuchungen desselben Verfassers zeigen.

Tabelle V.

Nummer des Versuchs	Aschengehalt der Probe %	Staub vor dem Brecher Asche %	Staub auf dem Brecher Asche %	Staub 1 m über dem Brecher Asche %
1	12,36	12,94	14,76	15,90
2	12,12	13,62	15,18	—
3	11,82	13,40	15,20	—
4	11,92	12,66	13,22	14,48
5	11,62	12,94	—	—
6	11,66	12,38	—	—
	11,91	12,99	14,61	15,19

Bei der Veraschung des Koks spielt ferner die Temperatur eine wesentliche Rolle; es genügt eine Temperatur von 750° im Muffelofen bei 2stündiger Glühdauer. Höhere Temperaturen verursachen eine erhebliche Gewichtsabnahme, vorwiegend durch Verflüchtigung des Schwefels der Asche als SO_3 hervorgerufen. Verfasser fand in westfälischem Koks bei 750° 11,24% Asche gegen 10,86% bei 900° und 10,68% bei 1100°, entsprechend einem Unterschied im Aschengehalte von 0,38% bzw. 0,56%. A. Wagener, der diese Frage eingehend behandelt, erhielt

als Mittel aus 23 Versuchen b. 750° C verascht 10,92% Asche im Koks,
„ „ „ 23 „ „ 950° C „ 10,71% „ „ „
Unterschied 0,21%.

Wagener stellte im besonderen folgende Unterschiede in der Gesamtanalyse und im Schwefelgehalt einer Koksasche fest.

Tabelle VI.
Analysen der Koksaschen.

	Bei 750° verascht %	Bei 950° verascht %	Auf 100 t Koks berechnet 750° %	950° %	Abnahme %
Kohlenstoff .	0,42	0,49	0,0458	0,0525	
$K_2O + Na_2O$	3,81	3,65	0,4160	0,3909	0,0251
Mn_3O_4 . . .	0,08	0,08	0,0087	0,0086	
SO_3.	4,11	2,50	0,4488	0,2677	0,1811
MgO	1,50	1,50	0,1638	0,1606	
TiO_2	0,03	0,03	0,0033	0,0032	
P_2O_5	0,12	0,07	0,0131	0,0075	
Fe_2O_3 . . .	8,55	8,91	0,9337	0,9543	
Al_2O_3 . . .	32,30	32,39	3,5272	3,4690	
CaO	4,32	4,22	0,4717	0,4520	
SiO_2	45,07	45,78	4,9216	4,9030	
	100,31	99,62	10,9537	10,6693	
S	1,645	1,00	0,1796	0,1071	$0{,}0725 \cdot \frac{SO_3}{S} = 0{,}1811$

Tabelle XII.

	S in der Asche %	S in 100 t Koks verbleibend %	Flüchtiger S %	Flüchtiger S in % des Gesamtschwefels	Probe Tabelle XII Flüchtiger S in % des Gesamtschwefels
Schwefel i. d. Asche b. 750°	1,2871	0,1448	0,8452	85,37	82,17
„ „ „ „ „ 850°	0,8364	0,0930	0,8970	90,61	
„ „ „ „ „ 900°	0,7704	0,0855	0,9045	91,36	
„ „ „ „ „ 950°	0,7535	0,0790	0,9110	92,02	90,69

Wagener schlägt daher folgende Veraschungsmethode vor.

Die beiden von der Wasserbestimmung zurückbleibenden Viertel werden bis Walnußgröße weiter zerkleinert, gemischt, gevierteilt usw. bis noch 1—1,5 kg von höchstens 10 mm Korngröße übrigbleiben, die zur Aschenbestimmung im Laboratorium dienen.

Diese Probe von 1—1,5 kg wird auf einer glatten Chromstahlplatte ausgebreitet und (wenn die Probe trocken ist) mittels einer Spritzflasche mit destilliertem Wasser schwach angefeuchtet, damit beim weiteren Zerkleinern eine Staubentwicklung vermieden wird. Nach weiterer vorsichtiger Zerkleinerung mit einem breiten Hammer wird die Probe gevierteilt und zwei gegenüberliegende Segmente mit einer ca. 30 kg schweren Stahlwalze feingemahlen und sorgfältig gemischt. Von dieser Probemenge werden mittels eines kleinen Löffels von verschiedenen Stellen ca. 30 g Pulver entnommen, im Trockenschrank bei 120° mehrere Stunden getrocknet, dann in einem Porzellanmörser pulverisiert und das ganze Pulver durch ein Florseidensieb (34 Teilungen auf 1 cm Länge) getrieben. Das Sieb ist zur Verhütung von Verlusten durch Fortfliegen des aschenreicheren, äußerst feinen Staubes oben und unten mit abnehmbaren Pergamentdeckeln in Holzfassung versehen.

Nachdem das ganze Quantum durchs Sieb getrieben ist, füllt man das im unteren Pergamentdeckel befindliche Kokspulver vorsichtig in eine Blechdose, mischt sorgfältig und verteilt das Pulver in drei Schachteln, wovon eine zur Schiedsanalyse beiseite gestellt wird. Zur Aschenbestimmung trocknet man ca. 3 g Kokspulver auf einem bedeckten Uhrglas ca. $^1/_2$ Stunde im Trockenschrank und wägt nach vorherigem Erkalten im Exsikkator zweimal je 1 g im Platinschälchen ein. Die Schälchen werden in die kalte Gasmuffel eingesetzt und auf 750° erhitzt. Zur Temperaturmessung dient ein in die Muffel eingeführtes Le Chateliersches Pyrometer. Die Koksproben verbleiben zwei Stunden im Muffelofen. Die Luftzuführung geschieht durch eine zwischen der Türe und der Muffelöffnung gelassene Spalte.

Bestimmung des Gesamtschwefels nach Eschka.

Die Eschka-Mischung erhält man durch sorgfältiges Mischen von 2 Teilen feingepulvertem Magnesiumoxyd und 1 Teil wasserfreiem

Natriumkarbonat. — Da sowohl die Magnesia wie das Natriumkarbonat gewöhnlich Spuren von Schwefel enthalten, ist es unbedingt erforderlich, daß man durch einen voll durchgeführten blinden Versuch mit etwa 20 g Eschka-Mischung bestimmt, wieviel Gramm Bariumsulfat für je 1 g Mischung von dem bei jeder Bestimmung gefundenen Sulfat abzuziehen ist. Man vermerkt das vorteilhaft auf einem Zettel an der Flasche für das Gemisch, z. B. 1 g = 0,0018 $BaSO_4$.

1 g feingepulverter Koks wird in einem Platintiegel mit 2 g Eschka-Mischung (auf der Handwage zur Bestimmung der Korrektur abgewogen) innig vermengt und die Mischung mit 0,5 g Eschka-Mischung (auf der Handwage mit den vorigen 2 g zusammen oder getrennt abgewogen) völlig bedeckt. Der Tiegel wird ohne Deckel dann 2 bis 3 Stunden in einer Muffel, am besten einer elektrischen, bei Rotglut geglüht. Das Gemisch soll nicht schmelzen, sondern nur sintern, andernfalls geht Kieselsäure aus der Koksasche in Lösung, die erst mit großem Zeitverlust abgeschieden werden muß.

Sehr zu beachten ist, daß in der Muffel gleichzeitig keine Veraschungen vorgenommen werden, weil das Gemisch begierig SO_2 anzieht. Bei Verwendung einer Gasmuffel ist es sehr wichtig, daß das verwendete Gas schwefelfrei ist, eine Bedingung, die namentlich bei Verwendung von Koksofengas auf Kokereien oft nicht erfüllt ist. Auch das Kochen der alkalischen Lösung mit schwefelhaltigem Gas auf dem Drahtnetz führt zu Irrtümern.

Wenn kein schwefelfreies Gas zu erhalten ist, muß auf einem Spiritus- oder Benzingebläse geglüht werden.

Ob die Aufschließung vollständig geworden ist, erkennt man daran, daß beim Umrühren des erkalteten Reaktionsgemisches im Tiegel mit einem Platinspatel keine grauen, unverbrannten Körnchen mehr vorhanden sind. Der Tiegelinhalt hat dann eine gelbliche bis gelbbraune Färbung angenommen. Man gibt nun den Tiegelinhalt in ein Becherglas, wäscht den Tiegel gut aus, füllt auf etwa 150 ccm mit Wasser auf und setzt 10 ccm 2- bis 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu. Nun erhitzt man etwa 10 Minuten zum Sieden auf dem Drahtnetz.

Die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd zur Oxydation bei der Schwefelbestimmung wurde von O. Brunck[1]) schon 1905 vorgeschlagen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, S. 1560.

Methode von Brunck.

1 g Koks, 2 g Kobaltoxyd und 1 g Soda werden im Platinschiffchen im O_2-Strome verbrannt. Das Schiffchen wird ausgelaugt, unter Zusatz von etwas Sodalösung der Niederschlag abfiltriert, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit HCl angesäuert und die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gefällt.

In der Zeitschr. f. analyt. Chemie 1911, S. 270 veröffentlicht Theodor St. Warnnis eine ähnliche Methode unter Verwendung von CuO als Sauerstoffüber-

Das Laboratorium bleibt frei von den übelriechenden und schädlichen Bromdämpfen, und die Flüssigkeit zeigt keinerlei Neigung zum Stoßen, weil die entwickelten Sauerstoffblasen den Niederschlag kräftig in der Flüssigkeit umherwirbeln. Die eintretende Schaumbildung nimmt keine schädliche Ausdehnung an — sie wird höchstens 2 cm hoch. Vor allem wird dem Bromwasser gegenüber viel Zeit gespart, weil das langwierige Fortkochen des Broms entfällt.

Man filtriert dann den Niederschlag ab und wäscht ihn gut aus. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und fällt aus der siedenden Lösung die Schwefelsäure mit 10 ccm einer heißen 10proz. Chlorbariumlösung, die in einem Gusse zugesetzt werden müssen, weil der Niederschlag bei langsamer Fällung Alkalisalz einschließt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlage wird auf dem Wasserbade digeriert, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, was beim Fällen aus heißer Lösung schnell vor sich geht. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und verascht.

Ausrechnungsbeispiel:

Angewendet 1,0000 g Koks.
Gefunden 0,0936 g $BaSO_4$
— 0,0045 g „
0,0891 g als Korrektur für 2,5 g Eschka-Mischung, von der 1,0 g 0,0018 $BaSO_4$ ergibt (siehe oben).

$$\frac{0{,}0891 \cdot 100 \cdot 0{,}1374}{1{,}0000} = 1{,}224\%\ S.$$

Ist das Filtrat nach der Oxydation rötlich gefärbt, so deutet das auf Mangan in der Asche.

träger bei Verbrennung an der Luft. Das Reaktionsgemisch wird in Bromsalzsäure gelöst, die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gefällt.

Methode von Sauer, zuerst veröffentlicht in Muck, Chemische Aphorismen über Steinkohlen, Bochum 1873, S. 21. Sie beruht auf der Verbrennung im Sauerstoffstrome und Auffangen der Verbrennungsprodukte in Bromsalzsäure, Fällung als $BaSO_4$. Sie erfordert eine komplizierte Apparatur, ist aber genau, wenn man den Schwefel in der Asche mit berücksichtigt.

Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, S. 293 gibt Bender an, daß die Methode nach Eschka gleiche Resultate mit der Sauerschen gibt.

Nach Dennstedt.

Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, S. 677 gibt Eschka bei Gehalten über 2% ungenaue Resultate. Die Methode nach Sauer gibt immer richtige Resultate, nur ist sie zeitraubend und schwierig.

Verbrennung in der Bombe gibt ebenfalls gute Resultate, nur muß bei der Verbrennung von stark aschenhaltigem Koks schwefelfreies Material zur Erhöhung der Verbrennungstemperatur zugesetzt werden, weil die Verbrennung sonst unvollständig bleibt.

Bestimmung des Gesamtschwefels im Koks nach Dr. Holliger.

Holliger[1]), Zürich, schließt auf und oxydiert nach Eschka, bestimmt aber den Gesamtschwefel titrimetrisch. Seine Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung.

Bei dieser Methode, die zuerst von Andrews[2]) angegeben wurde, wird die Schwefelsäure statt mit Bariumchlorid mit Bariumchromat gefällt, wobei eine dem Bariumsulfat äquivalente Menge Alkalichromat gelöst bleibt. Das überschüssige Fällungsmittel kann nun durch Neutralisieren der Lösung ebenfalls gefällt werden. Alsdann kann man das der Schwefelsäure äquivalente, in der Lösung verbleibende Alkalichromat nach erfolgter Trennung vom Bariumsulfat und Bariumchromat im Filtrat jodometrisch bestimmen. Bei der Schwefelbestimmung in Kohlen und Koks wurde diese Methode zuerst von Pennock und Morton[3]) angewendet. Die ursprüngliche Arbeitsweise liefert aber unrichtige Werte, und Holliger ist nach eingehender Prüfung dieser Methode zum nachfolgenden Verfahren gelangt. Die dazu erforderlichen Lösungen sind die folgenden:

1. Bariumchromatlösung (hergestellt nach dem Vorschlage von Bruhns[4])): 19,44 g neutrales Kaliumchromat und 24,44 g Bariumchlorid (auf 0,01 g genau abgewogen) werden in je 400—500 ccm siedenden Wassers gelöst und die Lösungen durch mehrmaliges Hin- und Hergießen quantitativ vereinigt. Das hierbei ausfallende hellgelbe Bariumchromat wird durch Dekantation einige Male mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem dritten Auswaschen werden 100 ccm Waschwasser filtriert, abgekühlt, mit 20 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm 10proz. Jodkaliumlösung versetzt und nach einer halben Stunde mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator titriert. Werden nicht mehr als 0,16 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, so ist das Chromat genügend rein; im anderen Falle muß es nochmals gewaschen werden. Das gereinigte Bariumchromat braucht nun nicht filtriert zu werden, sondern man verdünnt einfach auf 500 ccm und gibt die Emulsion in eine Stöpselflasche. Zum Abmessen der zum Fällen notwendigen Menge benutzt man am besten eine kleine Pipette von 5 ccm Inhalt mit einer weiten Ausflußöffnung.

2. $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung: Man löst 125 g kristallisiertes Natriumthiosulfat in 5 l destilliertem Wasser und läßt die Lösung mindestens drei Wochen lang stehen, bevor man den Titer stellt[5]). Die Titerstellung geschieht am besten nach Volhard[6]) in folgender Weise:

[1]) Stahl und Eisen 1910, S. 1376.

[2]) Amer. Chem. Journ. 2, 567; vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1890, S. 684.

[3]) Journ. of the Amer. Chem. Society 25, 1263.

[4]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1906, S. 573.

[5]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1910, S. 88.

[6]) Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie. 4. Aufl., II. Teil, S. 450.

Man stellt durch Abwägen von 4,9083 g Kaliumdichromat, das man sich aus käuflichem Produkt durch dreimaliges Umkristallisieren und Trocknen bei 130° darstellt, eine $^1/_{10}$-Normallösung dar. Von dieser Lösung werden 20 ccm in einen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen abpipettiert, mit 20 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung versetzt, mit destilliertem Wasser auf 400—500 ccm verdünnt und der Kolben darauf verschlossen. Nach halbstündigem Stehen im Dunkeln wird mit der Thiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung titriert, hierauf mit einigen Tropfen Stärkelösung (am besten hergestellt durch Lösen von käuflicher wasserlöslicher Stärke in siedendem Wasser) versetzt und zu Ende titriert, bis die Blaufärbung in eine schwach hellgrüne Farbe umschlägt. Parallelversuche sollen bis auf einige Hundertstel Kubikzentimeter stimmen. Der Faktor der Lösung wird am besten unmittelbar auf Gramm Schwefel berechnet:

Wenn a die angewandten Kubikzentimeter der $^1/_{10}$ n-Kaliumdichromatlösung und b die bei der Titration verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung sind, so berechnet sich der Faktor der Thiosulfatlösung $F = \frac{a}{b}$ und der Faktor auf Gramm Schwefel $F_s = \frac{s}{30} \cdot \frac{a}{b}$.

3. $^1/_{10}$n-Jodlösung: Da es vorkommen kann, daß man übertitriert, so hält man am besten noch eine $^1/_{10}$n-Jodlösung vorrätig, die durch Lösen von 20—25 g Jodkalium und 12,7 g käuflichem Jod in 1 l destilliertem Wasser hergestellt werden kann. Die Lösung wird auf die $^1/_{10}$n-Thiosulfatlösung eingestellt.

Die Bestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Die neutrale, von Brom befreite Lösung (man erkennt die Abwesenheit von Brom am besten daran, daß zur Lösung zugesetztes Methylorange nicht mehr entfärbt wird) wird mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nun setzt man 10 ccm der vorher gut umgeschüttelten Bariumchromataufschlämmung zu und kocht einige Minuten. Hierauf setzt man ungefähr drei Tropfen einer annähernd normalen Eisenchloridlösung hinzu[1]), versetzt mit Ammoniak, bis die Lösung deutlich danach riecht, und kocht nun den Überschuß des Ammoniaks weg. Den Niederschlag läßt man sich rasch absetzen und filtriert durch ein Filter („Schleicher und Schüll Nr. 591") in einen etwa 800 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen. Am besten verwendet man zur Beschleunigung der Filtration einen Trichter, der ein 20 cm langes Rohr besitzt, das kurz unter dem Trichter eine Einengung hat. Den am Becherglase haftenden Niederschlag braucht man nicht quantitativ auf das Filter zu bringen. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird

[1]) Die geringe Menge Eisen bewirkt, daß bei der Ausfällung des Bariumchromates dasselbe gut filtriert werden kann; bei Abwesenheit von Eisen hat das Bariumchromat sonst die Neigung, durch das Filter zu gehen.

dreimal mit heißem Wasser gewaschen (die Gesamtmenge des Wassers soll nicht mehr als 100 ccm betragen). Das Filtrat wird nun rasch in fließendem Wasser abgekühlt, mit 20 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm 10proz. Jodkaliumlösung versetzt (man stellt dieselbe nur in kleinen Mengen her, da sie nach einigen Tagen, besonders im Sonnenlicht, gelb wird), dann auf 400—500 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt und der Kolben verschlossen. Nach einer halben Stunde titriert man mit $^1/_{10}$ n-Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärke als Indikator. Hat man übertitriert, so setzt man eine gemessene Menge $^1/_{10}$ n-Jodlösung hinzu, bis wieder Blaufärbung eintritt, titriert nun mit Thiosulfatlösung sorgfältig zu Ende und zieht die zugesetzten Kubikzentimeter Jodlösung von den verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung ab.

War *a* die angewendete Menge Koks und sind *b* die verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, so beträgt der Schwefelgehalt

$$\frac{b \cdot F_s \cdot 100\%}{a}.$$

Bestimmung von Sulfid-, Sulfat- und organischem Schwefel im Koks.[1])

5 g feingepulverter, trockner Koks werden nach dem Passieren eines Siebes mit 100 Maschen auf einen Zoll in einem Kolben, wie er zur Bestimmung des Schwefels im Stahl verwendet wird, mit 100 ccm Salzsäure von 10% Gehalt ($d = 1{,}05$) eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Dabei wird ein langsamer Kohlendioxydstrom durch den Apparat geleitet, welcher den frei gewordenen Schwefelwasserstoff mit fort und durch vorgelegte Kadmiumazetatlösung leitet. Nach einer Stunde ist aller Schwefelwasserstoff in Kadmiumsulfid übergeführt und alles Sulfat gelöst. Die Kadmiumlösung wird zuerst mit 40,0 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung, dann mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure versetzt und mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfat und Stärke zurücktitriert.

$$\frac{\text{ccm verbrauchte } ^1/_{100}\text{ n-Jodlösung} \cdot 100 \cdot 0{,}00032}{5{,}0 \text{ (angew. Koks)}} = \text{Sulfidschwefel.}$$

Die salzsaure Lösung wird durch ein Filter in ein 0,5-l-Becherglas dekantiert, das Kokspulver im Kolben fünfmal mit je 50 ccm Wasser und 10 ccm 10proz. Salzsäure aufgekocht und die Lösung nach dem Absetzen ebenfalls durch das Filter gegeben. Der Koks auf dem Filter wird mit heißem Wasser ausgewaschen und die gesamten Filtrate auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Die Lösung wird dann mit Ammoniak abgestumpft, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, und der Niederschlag mit 20 ccm 10proz. Salzsäure gelöst. Dann wird in der

[1]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, Nr. 49.

siedenden Lösung mit siedender Chlorbariumlösung gefällt und auf dem Wasserbade digeriert. Der Bariumsulfatniederschlag wird abfiltriert und gewogen.

$$\frac{\text{Gef. } BaSO_4 \cdot 0{,}1374 \cdot 100}{5{,}0 \text{ (angew. Koks)}} = \% \text{ Sulfatschwefel.}$$

Im Filtrat kann noch bequem der Phosphor nach „Bestimmung von Phosphor im Koks 4" nachgewiesen werden.

Wenn nun noch der Gesamtschwefel nach Eschka bestimmt wird, ergibt sich der Gehalt an organischem Schwefel aus der Differenz: Ges.-S — (Sulfid-S + Sulfat-S) = % Org.-S.

Bestimmung des Phosphors.

1. Etwa 5 g Koks werden vorsichtig verascht und die Asche mit der vierfachen Gewichtsmenge Alkaligemisch aufgeschlossen. Die Schmelze wird oxydierend gelöst (zuerst Bromwasser oder Wasserstoffsuperoxyd, dann Salzsäure zusetzen!), die Kieselsäure durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. HCl abgeschieden und abfiltriert. Die Lösung wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt, wobei Eisen und Tonerde ausfallen, und wieder mit HNO_3 stark salpetersauer gemacht, wobei sich die entstandenen Niederschläge wieder auflösen. Die Lösung wird mit 40 ccm Molybdänlösung versetzt und nach dem Absetzen der gelbe Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag kann nun als solcher gewogen werden oder in Ammoniak gelöst, mit Magnesiagemisch gefällt und als Pyrophosphat zur Wägung gelangen oder aber am bequemsten mit $^1/_{10}$ n-KOH titriert werden.

Hierzu muß der Niederschlag sorgfältig mit einer kalten Lösung, welche 5 g Kalisalpeter im Liter enthält, ausgewaschen werden, wobei besonders schlecht die an den Trichterwandungen anliegenden Teile des Filters ihren Gehalt an Salpetersäure abgeben. Man wäscht daher auch die Außenseite, indem man einen Flüssigkeitsstrahl aus der Spritzflasche zwischen Filter und Glaswand hindurchlenkt. Jedenfalls ist das Waschen beendigt, wenn eine ganze Filterfüllung mit Phenolphthalein und 1 Tropfen $^1/_{10}$ n-KOH Rotfärbung gibt. Dieser Punkt tritt bei gut kristallinischen Niederschlägen sehr bald ein.

Man wirft nun das Filter in das gut ausgewaschene Fällungsbecherglas (Spuren von Niederschlag an den Wänden brauchen nicht mit auf das Filter gebracht werden, wenn sie nur keine freie Säure mehr enthalten), setzt einen Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu und läßt aus der Bürette $^1/_{10}$ n-KOH oder NaOH-Lösung bis zur bleibenden Rotfärbung hinzufließen. An den Wänden des Glases haftenden Molybdänniederschlag löst man durch Benetzen mit der Alkalilösung. Wenn sich alles gelöst hat, setzt man etwas Wasser hinzu und titriert mit

$^1/_{10}$ n-HNO_3 oder H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurück. Es tritt dabei ein violetter Schein bei Annäherung an den Umschlag auf, der mit 1 oder 2 Tropfen $^1/_{10}$n-Säure verschwindet. Dieser Umschlag ist sehr deutlich. 1 ccm $^1/_{10}$n-KOH = 0,00013435 g P = 0,000377 g P_2O_5.

2. Lychenheim[1]) hat durch Vergleichen verschiedener Methoden nachgewiesen, daß bei einer Aufschließung mit Alkali die Kieselsäure unbedingt abgeschieden werden muß, selbst wenn man das gefällte Phosphat wieder löst und die Fällung wiederholt. Er fand jedoch, daß die Aufschließung umgangen werden kann, weil die Phosphorverbindungen der Asche in Salzsäure löslich sind, und verfährt nach folgender Vorschrift:

Die Asche von 5 g Koks wird in einer Kasserole mit 40 ccm konz. Salzsäure übergossen, auf 10 ccm eingedampft, mit 40 ccm Salpetersäure (d = 1,42) versetzt und bis auf 20 ccm eingedampft. Die Salpetersäure hat Neigung zum Stoßen; es muß daher sorgfältig gerührt werden. Die Lösung wird verdünnt, filtriert, mit NH_3 neutralisiert, mit Salpetersäure angesäuert und mit Molybdänlösung gefällt. Behandlung des Niederschlages wie bei 1.

3. George L. Norris[2]) wendet zur Aufschließung der Asche ein Gemisch von Salzsäure und Fluorwasserstoff an, um Verzögerungen beim Filtrieren durch die Kieselsäure zu vermeiden.

Die Asche von 5 g Koks wird in einer Platinschale mit 25 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Flußsäure unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure abgeraucht, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, verdünnt, filtriert, mit Ammoniak neutralisiert und aus salpetersaurer Lösung mit Molybdän gefällt. Als Indikator für die Neutralisation setzt man zweckmäßig etwas phosphorfreies Eisenchlorid zu.

4. Auch ohne Veraschen kann man aus dem Koks die Phosphorverbindungen mit Salzsäure quantitativ herauslösen. Man geht dabei wie folgt vor[3]):

5 g feingepulverter Koks wird mit 100 ccm 10proz. Salzsäure (d = 1,05) eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Die salzsaure Lösung wird durch ein Filter in ein Becherglas dekantiert, das Kokspulver fünfmal mit je 50 ccm Wasser und 10 ccm 10proz. Salzsäure aufgekocht und die Lösungen nach dem Absitzen ebenfalls durch das Filter gegeben. Der Koks wird dann auf das Filter gebracht und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das gesamte Filtrat wird eingedampft, mit Salpetersäure abgeraucht, mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und nötigenfalls filtriert, dann mit Ammoniak neutralisiert und mit Salpetersäure angesäuert. In der salpetersauren Lösung wird mit Molybdän gefällt und der Niederschlag nach 1 behandelt.

---

[1]) Trans. of the Amer. Inst. of Mining Engineers 1895, XXIV, S. 66.

[2]) Trans. of the Amer. Inst. of Mining Engineers XXIV, S. 862.

[3]) Stahl und Eisen 1913, Nr. 49 (Oscar Simmersbach).

Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Koks.

Der Stickstoff im Koks wird nach dem Kjeldahl-Verfahren durch Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure, Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks und Titration mit $^1/_{10}$ n-Säure festgestellt. Man findet gewöhnlich für diesen Zweck als Oxydationsmittel Quecksilber oder Quecksilberoxyd angegeben, das eine umständliche Ausfällung mit Kaliumsulfid und dadurch eine erhebliche Fehlerquelle hineinbringt. Zur Beschleunigung der Oxydation wird meist ein Zusatz von Kaliumpermanganat empfohlen; dadurch entsteht aber mit dem Quecksilbersulfid bei der Destillation die Neigung zu Siedeverzügen und damit die Möglichkeit von Ammoniakverlusten. Kohle wird nach dieser Methode in 4 bis 5 Stunden aufgeschlossen, bei Koks dauert die Aufschließung ebensoviel Tage.

Neuerdings verwendet Knublauch[1]), um die Aufschließung zu beschleunigen und die Fehlerquellen zu beschränken, kleine Kölbchen von besonderer Form und verhältnismäßig wenig Schwefelsäure. Als Oxydationsmittel ist am empfehlenswertesten Kupferoxyd, das bei ungefähr gleicher Aufschließungsdauer wie Quecksilberoxyd das unangenehme Arbeiten mit dem leichtverderblichen Kaliumsulfid umgeht. Zur Beschleunigung der Oxydation setzt er gepulvertes $KClO_3$ zu, was den Vorteil hat, daß beim Übersättigen mit Alkali kein die Destillation störender Niederschlag entsteht wie bei $KMnO_4$.

Er führt für Koks folgende Vorschrift an:

1. 0,7—1,0 g Koks, fein zerrieben, werden durch 10—12 ccm H_2SO_4 und 0,05 g CuO sicher zersetzt. Gegen Ende der Zersetzung gibt man zweckmäßig 0,2—0,3 g $KClO_3$ in kleinen Portionen zu.

Um festsitzende Ansätze an den Wandungen des Kölbchens zu vermeiden oder zu beseitigen, erhitzt er zunächst sehr gelinde 15 Minuten und darauf noch 10 Minuten stärker. Der Ansatz war dann mäßig hoch und wurde bei einem umgesetzten Mantel aus Drahtnetz oder Asbest durch stärkeres Erhitzen schon in 2—3 Minuten von den kondensierten Dämpfen vollkommen heruntergespült. Dann wurde noch schärfer erhitzt. Gegen Ende, wenn die Säure gelbbraun gefärbt ist, setzt er das $KClO_3$ zu und erhitzt noch $^1/_4$ Stunde.

Man verteilt die Säure durch Neigen an den Wandungen und setzt 100 ccm Wasser und ein Stückchen granuliertes Zink zu.

Dann neutralisiert man mit 17—20 ccm NaOH mit 330 g in 1 l und destilliert $^2/_5$ der Flüssigkeit in vorgelegte $^1/_{10}$ n-Säure ab. Von Knublauch angegebene Analysenwerte zeigen sehr gute Übereinstimmung.

Eine andere Modifikation der Kjeldahl-Methode benutzt zur Be-

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung **55**, 864. 1912. — Zeitschr. f. anorgan. Chemie 1913, S. 425.

förderung der Aufschließung Kaliumsulfat[1]). Dieses beschleunigt die Reaktion zunächst dadurch, daß es Wasser anzieht und eher SO_3 als das Wasser abgibt und so die Aufschließungssäure immer höchstkonzentriert hält; dann erhöht es die Reaktionstemperatur, indem es den Siedepunkt des Gemisches erhöht. Leider treten die guten Eigenschaften des Kaliumsulfates sehr zurück, wenn man das Aufschließungsgefäß bedeckt hält und so das Entweichen des Wasserdampfes verhindert. Vermeidet man dies, so ist die Aufschließungsfähigkeit der Kaliumsulfat-Schwefelsäurelösung für Koks geradezu überraschend.

Am zweckmäßigsten verfährt man folgendermaßen[2]):

2. 1—1,5 g möglichst fein gepulverter Koks, der durch ein Sieb mit 100 Maschen auf den Zoll geht, wird in einen Erlenmeyer von 750 ccm Inhalt eingewogen und mit 75 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der Erlenmeyer wird auf dem Drahtnetz mit voller Flamme 30 Minuten lang erhitzt, ohne aufgelegten Trichter, so daß ein Teil der Schwefelsäure mit dem Wasser entweichen kann. Dann setzt man 20 g scharfgetrocknetes Kaliumsulfat zu und erhitzt weiter bis die Lösung gleichmäßig grau gefärbt ist. Man gibt nun in kleinen Portionen 1 g Kaliumchlorat hinzu und erhitzt, bis die Lösung grünlichgelb geworden ist. Wenn man jetzt die Lösung abkühlen läßt, wird sie farblos und ist nur durch ausgeschiedene Kieselsäure und Gips aus der Koksasche getrübt. Die Lösung hat etwa Sirupkonsistenz, darf aber nicht erstarren; in diesem Falle ist zuviel Säure verdampft und die Temperatur zu hoch gewesen, so daß Ammoniakverluste entstehen konnten.

Die zur Neutralisation erforderliche Kalilauge wird durch einen Tropftrichter in den Destillierkolben zu der vorher verdünnten Säure eingelassen, nachdem der Apparat völlig zusammengesetzt und auch schon 25,0 ccm $^1/_{10}$ n-Säure vorgelegt ist. Man benutzt dabei mit Vorteil das Auftreten des braunen flockigen Niederschlages von Hydroxyden des Eisens und Aluminiums der Koksasche als Indikator für die Alkalität. Als Vorlage ist unbedingt ein Zehnkugelrohr oder ein gleichwertiges Absorptionsgefäß erforderlich; eine einfache Tauchung genügt bei der kräftigen Gas- und mitunter auch Dampfentwicklung während der Neutralisation nicht. Es wird durch lokale Alkalität aus der heißen Lösung immer etwas Ammoniak frei, das von den Gasen und Dämpfen durch eine einfache Tauchung durchgerissen wird. Außerdem hat man bei einem Zehnkugelrohr den Vorteil, daß ein Zurücksteigen unmöglich ist, weil die vorgelegte Flüssigkeit immer nur bis in die große Kugel steigen kann.

Die Aufschließung dauert höchstens $4^1/_2$ Stunden und die Übereinstimmung ist gut; die Differenzen bleiben bei Beobachtung aller

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 28, 188, 1889.

[2]) Stahl und Eisen 1914.

Vorsichtsmaßregeln unter 0,01% N_2. Ein blinder Versuch für Säure, Kaliumsulfat und Lauge ist unbedingt erforderlich.

Beispiel: Angewendet 1,6348 g Koks, Verbrauch 9,9 ccm $^1/_{10}$ n-Säure, Korrektur für $K_2SO_4 + H_2SO_4 - 0,3$, Korrektur für 200 ccm KOH $- 0,4 = 9,2$ ccm $^1/_{10}$ n-Säure.

$$\frac{9,2 \cdot 0,001401 \cdot 100}{1,6348} = 0,788\% \ N_2.$$

Elementaranalyse des Koks.[1])

Die Elementaranalyse beruht auf der Eigenschaft der organischen Körper, zu denen auch der Koks zählt, im O-Strom in der Weise vollständig zu verbrennen, daß der H in H_2O und der C in CO_2 übergeführt wird. H_2O und CO_2 können analytisch sehr leicht bestimmt werden. Eine direkte Bestimmung des vorhandenen O läßt sich aber nicht ermöglichen, man kann ihn nur aus der Differenz erhalten, wenn man die Summe aller anderen Bestandteile von 100% abzieht.

Die beim Verbrennen im O-Strom zurückbleibende Asche enthält die unorganischen Bestandteile des Koks, vom S jedoch nur einen Teil, der andere, der sogenannte schädliche S, verflüchtet sich.

Man wendet zwei Methoden der Verbrennung im O-Strom an: 1. über CuO, 2. über Pt-Blech als Kontaktsubstanz.

1. Kupferoxydmethode.

Die Apparatur besteht aus folgenden Teilen:

a) Eine Sauerstoffbombe, versehen mit einem Reduzierventil, welches uns möglich macht, den Gasstrom ganz genau zu regulieren. Ein in der Gummischlauchverbindung angebrachter Schraubenquetschhahn kann die Regulierung noch vervollkommnen.

b) Eine Pt-Kapillare, die durch einen Brenner auf Rotglut erhitzt wird, zur Verbrennung von vielleicht im O enthaltenen kleinen Mengen H.

c) Ein de Konnincksches Kugelrohr beschickt mit konzentrierter H_2SO_4.

d) Ein U-Rohr mit P_2O_5.

e) Ein Verbrennungsrohr von annähernd 100 cm Länge und 15 mm lichtem Durchmesser. Dasselbe enthält, beginnent von dem der O-Flasche entgegengesetzten Ende, zuerst eine Cu-Spirale, dann eine 10 cm lange Schicht von $PbCrO_4$ oder nach Muck von erbsengroßen Bimssteinstückchen, welche mit gepulvertem $PbCrO_4$

---

[1]) Nach Vita und Massenez, Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten mit Nebenbetrieben. 1913, S. 118.

gut durchgeschüttelt worden sind. Jetzt kommt eine annähernd 40 cm lange Schicht von grobkörnigem CuO, das am Ende durch eine Cu-Spirale festgehalten wird. Ein weiterer Raum bleibt leer zur Aufnahme des Pt-Schiffchens mit dem zu verbrennenden Koks. Zuletzt kommt eine Cu-Spirale von annähernd 7 cm Länge.

Dieses Verbrennungsrohr befindet sich derart in einem Verbrennungsofen, daß beide Enden herausragen. Das Rohr kann durch eine größere Zahl Brenner nach Belieben teilweise oder ganz erhitzt werden. Bequemer und sauberer ist ein elektrischer Verbrennungsofen nach Heraeus.

f) Ein U-Rohr, zur ersten Hälfte mit $CaCl_2$ und zur zweiten Hälfte mit P_2O_5 gefüllt, zur Aufnahme des gebildeten H_2O.

g) Ein U-Rohr mit Natronkalk.

h) Ein U-Rohr, zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit P_2O_5 gefüllt. g und h dienen zur Aufnahme der CO_2, das P_2O_5 in h für etwa vom Gasstrom aus dem Natronkalk mitgenommene Feuchtigkeit.

i) Eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4.

k) Ein Waschfläschchen mit Palladiumchlorür, um festzustellen, ob die Verbrennung auch vollständig ist, da etwa auftretendes CO eine Schwärzung hervorrufen würde.

l) Eine Wasserstrahlpumpe oder eine Aspiratorflasche.

Vor Beginn des Versuches werden die Apparatteile c, d, e, i und l durch dickwandige Gummischläuche oder einfach durchbohrte Gummistopfen miteinander verbunden. Das Verbrennungsrohr wird zur vollständigen Trocknung erhitzt und ein schwacher Luftstrom auch während des darauffolgenden Erkaltens hindurchgesaugt.

Es ist ganz besonders darauf zu achten, daß vor und hinter dem Verbrennungsrohr dieselben Reagenzien zur Absorption des Wassers verwendet werden.

Die Substanzen, welche am häufigsten zum Trocknen von Gasen angewandt werden, sind:

1. Chlorkalzium,
2. Kalziumoxyd,
3. Natronkalk,
4. Kaliumhydroxyd,
5. konzentrierte Schwefelsäure,
6. Phosphorpentoxyd.

Die Reihenfolge, in welcher diese Stoffe genannt worden sind, entspricht der Energie, mit der sie das Wasser anziehen[1]).

---

[1]) Erdmann, Anorgan. Chemie 1906, S. 130.

Es ist deshalb nicht richtig, den Sauerstoff z. B. mit Schwefelsäure zu trocknen und zur Absorption nur Chlorkalzium zu verwenden: Man findet zu wenig Wasserstoff. Andererseits trocknet man mit Chlorkalzium den Sauerstoff, absorbiert aber mit Phosphorpentoxyd, so findet man zu viel Wasserstoff. Falsch ist es auch, Chlorkalzium hinter Natronkalk zu schalten, denn Natronkalk absorbiert Wasser besser als Chlorkalzium. Gegen diese Tatsachen wird sehr häufig, beinahe immer verstoßen.

Während des Erkaltens wägt man die Teile f, g und h.

Man setzt das Schiffchen mit der Koksprobe von 0,3 g in das Verbrennungsrohr ein. Das Einsetzen muß zur Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme möglichst schnell erfolgen. Gleichfalls muß das Schiffchen vor dem Einwägen ausgeglüht und erkaltet sein. Dann verbindet man alle Teile des Apparates miteinander und prüft durch Saugen den Apparat auf Dichte.

Jetzt beginnt man mit dem Durchleiten eines schwachen Stromes von O, erhitzt zuerst das CuO und dann das $PbCrO_4$. Sobald das CuO Rotglut erreicht hat, beginnt man vorsichtig mit dem Erhitzen des Kokses von der CuO-Seite an, schreitet langsam weiter und erhitzt, bis der Koks vollständig verbrannt und die zurückbleibende Asche gleichmäßig braun gefärbt ist. Sodann unterbricht man den O-Strom und saugt bis zum Erkalten Luft hindurch.

Die vorher gewogenen Teile werden abgenommen, zur Wage gebracht und nach einer Stunde wieder gewogen.

Sind eine größere Reihe von Verbrennungen durchzuführen, so wägt man, um Zeit zu ersparen, in Sauerstoffatmosphäre. Es empfiehlt sich, dann mit zwei Garnituren von $CaCl_2$- und Natronkalkröhrchen zu arbeiten. Wenn eine Bestimmung beendet ist, nimmt man das Schiffchen mit der Asche heraus und beginnt gleich mit der nächsten Verbrennung.

Aus den erhaltenen Gewichtszahlen für H_2O und CO_2 läßt sich leicht der H und C berechnen.

Den O bekommt man aus der Differenz von 100 — (H + C + Asche + flüchtigen S + N).

2. Methode nach M. Dennstedt[1]).

Dieses Verfahren gründet sich auf dem Prinzip, die Verbrennung im O-Strom durch Pt als Kontaktsubstanz zu bewirken. Zu diesem Verfahren kann dieselbe Apparatur dienen wie bei dem früheren, nur nimmt man statt CuO Pt-Blech von etwa $^1/_{10}$ mm Stärke und 10 cm Länge, das zu einem sechsseitigen Stern zusammengeschweißt ist und den

[1]) Siehe Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von Prof. Dr. M. Dennstedt 1910, 3. Aufl. Hamburg, Otto Meissners Verlag.

Namen „Kontaktstern“ führt (Fig. 34). Die Verbrennung geschieht nach Dennstedt hauptsächlich an den vorderen, der Substanz zugewendeten scharf geschnittenen Kanten. Um nun auf der ganzen Länge mehrere solche Kanten zu haben, die dem O-Strom entgegenstehen, werden die Blechstreifen senkrecht zur Längsrichtung an mehreren Stellen eingeschnitten und beiseite gebogen (Fig. 35).

Dieser Kontaktstern liegt fast in der Mitte des Verbrennungsrohres, eher etwas näher gegen das hintere Ende, wo sich das Schiffchen zur Aufnahme der Probe befindet. Vor dem Kontaktstern sind zwei 14 cm lange Porzellanschiffchen mit Henkel, deren Rundung sich möglichst an die des Verbrennungsrohres anschmiegt. In diesen Schiffchen befindet sich zur Aufnahme des SO_2 und NO_2 mennigehaltiges Bleisuperoxyd, das ganz frei von organischen Bestandteilen sein muß. Die Schiffchen müssen mindestens 5 cm vom Kontaktstern entfernt sein, der nicht mit dem Bleisuperoxyd in Berührung kommen darf, sonst wird der Kontaktstern verdorben und ist für weitere Verbrennungen unbrauchbar.

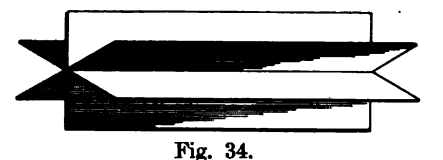


Fig. 34.

Der Anfang des Verbrennungsrohres ist wie bei der ersten Methode mit den Absorptionsapparaten und der Wasserstrahlpumpe oder einem Doppelaspirator verbunden.

Zur Durchführung der Verbrennung reichen folgende Brenner aus: für die Erhitzung des Bleisuperoxyds ein Bunsenbrenner, welcher in ein horizontales Rohr mit 10 kleinen Öffnungen endet, ferner ein Teclubrenner mit einem Spaltaufsatz für die Erhitzung des Kontaktsternes und ein Brenner für die Erhitzung der Substanz.

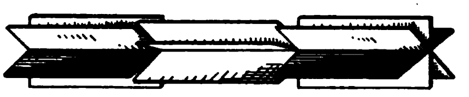


Fig. 35.

Die Durchführung der Verbrennung geschieht in nachstehender Weise. Nachdem wie bei der ersten Methode jede Spur von Feuchtigkeit aus dem Verbrennungsrohr entfernt worden ist, wird die Probe eingesetzt und der Apparat auf Dichte geprüft. Alsdann beginnt man mit dem Einleiten des O. Man erhitzt zuerst das Bleisuperoxyd auf eine Temperatur von etwa 320°. Damit man diese Temperatur einhält, wird durch einen Versuch, den man mit einem in das Rohr eingelegten Thermometer macht, die Höhe der Flämmchen bestimmt und für alle Versuche der Brenner darauf eingestellt. Dann bringt man den Kontaktstern zu heftigem Glühen. Sobald das eingetreten, beginnt man mit der Verbrennung des Koks.

Ist die Asche des Koks vollständig durchgebrannt, was man aus der

gleichmäßigen helleren oder dunkleren braunen Farbe erkennen kann, werden die Flammen kleiner gemacht und zum Schlusse abgedreht, Luft durchgeleitet, die Absorptionsgefäße abgenommen und gewogen.

Die Berechnung geschieht in derselben Weise wie bei der ersten Methode.

Hinsichtlich der beiden Methoden machen Vita und Massenez auf folgenden Übelstand aufmerksam. Will man die Verbrennung durch eine größere O-Zufuhr beschleunigen, so findet auch eine stürmischere Verbrennung des Koks statt, so daß eine unvollkommene Verbrennung zu befürchten ist. Um dies zu vermeiden und doch schneller zu verbrennen, führt Dennstedt eine doppelte O-Zufuhr ein. In dem Verbrennungsrohre liegt ein engeres, an einem Ende verjüngtes, ein sogenanntes Lanzettrohr. In dieses wird das Schiffchen mit der Probe eingeführt. Aus der Zeichnung ist dies genau zu ersehen (Fig. 36).

Man hat somit eine doppelte Zuführung von O, erstens durch das dünne Rohr direkt zu der zu verbrennenden Substanz und zweitens

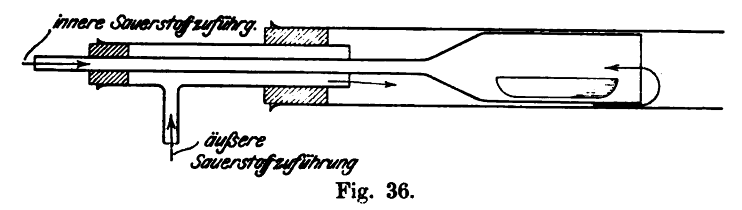


Fig. 36.

auch noch zu den Verbrennungsprodukten, so daß man auf diese Weise einen größeren Überschuß von O anwenden kann, ohne daß die Verbrennung selbst zu stürmisch verläuft.

Auch bei dem Dennstedtschen Verfahren können zur Beschleunigung der Analysen die $CaCl_2$- und Natronkalkröhrchen in einer Sauerstoffatmosphäre gewogen werden.

Sehr empfehlenswert sind zur Verbrennung nach Dennstedt die von Heraeus-Hanau gelieferten elektrischen Öfen. Der Ofen besteht aus drei Teilen; von diesen dient der erste zum Erhitzen der Substanz, die zweite erwärmt den Kontaktstern auf 700° und der dritte das Bleisuperoxyd auf 300°.

Vorteilhafterweise[1]) schaltet man bei beiden Verbrennungsmethoden zwischen Absorptionsgefäße und Aspirator oder Wasserstrahlpumpe durch ein T-Stück eine halb mit Wasser gefüllte Flasche ein.

In das Wasser taucht ein an beiden Seiten offenes Glasrohr, das im Gummistopfen verschiebbar ist. Man kann durch verschieden tiefes Eintauchenlassen dieses Rohres den Unterdruck im Verbrennungsrohr gleichmäßig einstellen. Läßt in der Verbrennung die Gasentwicklung nach, so saugt der Aspirator oder die Wasserstrahlpumpe durch das

[1]) Centralbl. f. Hütten- u. Walzwerke 1913, S. 612 (Verfahren des Bureau of Mines).

Rohr Luft an, ohne daß ein stärkerer für das Verbrennungsrohr gefährlicher Unterdruck entsteht.

Beispiel.

Nußkoks.[1])

Feuchtigkeitsbestimmung.

Angewandter Koks g . .	1,6160	1,5134	
Gewichtsabnahme in g . .	0,0142	0,0131	
Wasser	0,88%	0,87%	Mittel 0,88%

Aschenbestimmung.

Angewandter Koks g . .	1,5692	1,5750	
Asche in g	0,1288	0,1290	
Asche	8,21%	8,19%	Mittel 8,20%

Elementaranalyse.

Angewandter Koks g . .	0,2406	0,2426	
Kohlensäure g	0,7707	0,7759	
Kohlenstoff	87,38%	87,22%	Mittel % Kohlenstoff 87,30
Wasser g	0,0142	0,0143	
Wasser pr. g Koks . . .	0,0590	0,0588	
Feuchtigkeit g.	0,0088	0,0088	
Chemisches Wasser g . .	0,0502	0,0500	
Wasserstoff	0,56%	0,56%	Mittel % Wasserstoff 0,56

Stickstoffbestimmung.

Angewandter Koks g . .	1,1766	1,1737	
Verbrauchte HCl $^1/_{10}$ ccm .	8,04	7,95	
Stickstoff	0,96%	0,95%	Mittel % Stickstoff 0,96

Zusammenstellung.

Kohlenstoff . . .	87,30%		
Wasserstoff . . .	0,56%		
Sauerstoff . . .	1,36%[2])		
Stickstoff	0,96%		
Schwefel	0,74%	Asche	8,20%
Asche	8,20%	Feuchtigkeit	0,98%
Feuchtigkeit. . .	0,88%	Brennbare Substanz.	90,02%
	100,00%		100,00%

Koksausbeute: Fixer Kohlenstoff in % des Reinkoks: 98,19%

Amerikanisch: 97,47%

Flüchtige Bestandteile des Reinkoks: 1,81%

100,00%

---

[1]) Nach Streit (l. c.), S. 10.

[2]) Wenn der Gesamtschwefel in der Analysenaufstellung des Koks enthalten und der Sauerstoffgehalt aus der Differenz zu 100 bestimmt ist, so stellt sich

Berechnung des Heizwertes aus der Elementaranalyse.[1])

Aus der Elementaranalyse des Koks kann man seinen Heizwert in bezug auf dampfförmiges Wasser von 20° C nach der sog. Dulongschen Formel folgendermaßen berechnen:

$$\text{Heizwert} = \frac{8100\,C + 34400\,(H - {}^1/_8\,O) + 2196\,S - 605{,}5\,W.}{100}$$

Da in diese Formel die Verbrennungswärmen für die freien Elemente C, H, S eingesetzt sind, also die Formel immerhin nur Annäherungswerte geben kann, so benutzt man für technische Zwecke meist die abgerundete sogenannte Verbandsformel (aufgestellt vom Verein deutscher Ingenieure):

$$\text{Heizwert} = 81\,C + 290\,(H - {}^1/_8\,O) + 25\,S - 6\,W$$

worin W das hygroskopische Wasser bedeutet. Zur Berechnung des in der Formel enthaltenen Sauerstoffs bedarf man der Kenntnis des Stickstoffgehaltes der Probe. Wird der Stickstoff nicht bestimmt, so wird er zu 1% angenommen. Der Heizwert wird in Wärmeeinheiten (WE) oder in Kalorien (Kal.) ausgedrückt; als WE gilt diejenige Wärmemenge, durch welche die Temperatur von 1 kg Wasser von 15° C um 1° C erhöht wird. Diese Berechnung des Heizwertes liefert nur Annäherungswerte, da die Konstanten noch nicht endgültig festgestellt sind und die Konstitution der Brennstoffe nicht gleichmäßig ist. Die chemische Verbindung zweier oder mehrerer Elemente, und eine solche stellt der Koks dar, hat einen anderen Heizwert, als sich aus der Summe der Heizwerte ihrer elementaren Bestandteile ergibt. Dieser Fehler beim Berechnen des Heizwertes nach der Verbandsformel tritt jedoch beim Koks weniger in Erscheinung, als bei gasreicher Steinkohle und überhaupt jüngeren Brennstoffen.

Rhodin[2]) hat kürzlich gefunden, daß die Dulongsche Formel

---

der O-Gehalt zu gering und zwar um den Betrag, der der Menge des in der Asche verbleibenden nicht flüchtigen Schwefels entspricht.

Beträgt der Gesamtschwefel nicht mehr als 1%, so kann man diesen Analysenfehler im allgemeinen unberücksichtigt lassen; bei aschereichem Koks aber nicht, da hier viel nicht flüchtiger S in der Asche sich vorfinden kann. Dieser Aschenschwefel ist teils in Form von Sulfiden, teils als lösliches Sulfat in der Asche vorhanden. Bei der Veraschung wird nun das im Koks enthaltene Eisensulfid zu Eisenoxyd oxydiert. Ein Teil des S verflüchtigt sich, ein Teil dagegen wird von den vorhandenen Erdalkalioxyden zurückgehalten und geht in wesentlichem Maße durch Sauerstoffaufnahme in Sulfat über, womit sich dann eine Gewichtszunahme verbindet. Vgl. Kolbe (l. c.), S. 33.

[1]) Heizwert = Verbrennungswärme, vermindert um die Verdampfungswärme des bei der Verbrennung entstandenen Wassers (latente Verdampfungswärme).

[2]) „Metallurgische Berechnungen“ von Professor Dr. Jos. W. Richards, deutsche Bearbeitung von Prof. Dr. Neumann und Dr. Brodal. Berlin 1913, S. 40.

bei kohlenstoffreichen Brennstoffen zu niedrige Werte geben kann, niedrigere, als bei der direkten kalorischen Bestimmung erhalten werden. Er leitet deshalb aus Korrekturen der spezifischen Wärme von C, H, S folgende verbesserte Formel ab:

$$\text{Heizwert} = \frac{8143\,C + 34416\,(H - {}^1/_8\,O) + 2526\,S - 529\,W}{100}$$

Berechnung der Verbrennungswärme.[1])

Die Verbrennungswärme des Koks läßt sich nach Streit (l. c.) mit einer Annäherung von 1% berechnen aus seinem Prozentgehalte an brennbarer Substanz, indem man diesen multipliziert

bei garem Hüttenkoks mit 79,5,
bei garem Gaskoks mit 80,
bei Tiegelkoks nach der amerikanischen Probe mit 81 und
bei Tiegelkoks nach der Bochumer Probe mit 81,4.

Der Grund für diesen verschiedenartigen Faktor liegt in der Art der Verkokung begründet. Insbesondere wird bei der amerikanischen Probe der Platintiegel stärker und länger erhitzt, als bei der Bochumer Probe.

Bestimmung des Heizwertes durch Verbrennung in der Kalorimeterbombe.[2])

Die Verbrennung des Koks in der Kalorimeterbombe erfolgt durch verdichteten Sauerstoff. Die Bombe besteht aus einem vernickelten Stahlgefäß, das ungefähr 300 ccm faßt, und fest verschraubbaren Deckel aufweist. Der Deckel trägt in der Mitte eine Verstärkung, durch welche die Gaszu- und Ableitungskanäle gelegt sind. Einen Kanal (s. Fig. 37) fortgesetzt durch das Platinrohr *2*, benutzt man zur Einleitung des Sauerstoffs, den Kanal *3* zur Fortleitung der Verbrennungsgase. Beide Kanäle sind durch die Ventilschrauben *4* und *5* verschließbar. Außerdem können die Austritte mit den Schrauben *6* und *7* armiert werden. Durch die Mitte des Deckels führt der isolierte Platindraht *8*. Dieser und das Platinrohr *2* besitzen je einen kurzen Platinansatz, um die der Zünddraht geschlungen wird. Der Platintiegel *9* nimmt die zu verbrennende Substanz auf. Die Schrauben *10* und *11* dienen zum Festklemmen der elektrischen Leitungsdrähte.

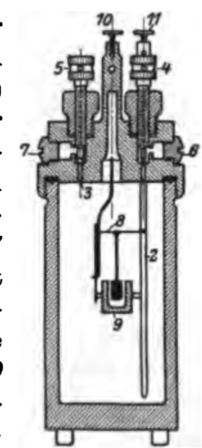


Fig. 37.

---

[1]) Verbrennungswärme = Heizwert + latente Verdampfungswärme.
[2]) Nach Prof. Hinrichsen und Dipl.-Ing. Taczak, „Glückauf" 1913, S. 816.

Die Entzündung des Brennstoffs erfolgt, indem man den um die Pole gewickelten und in die Substanz hineinreichenden oder in das Brikett eingepreßten Eisen- oder Platindraht zum Abschmelzen oder Erglühen bringt. Als Stromquelle benutzt man Tauchbatterien oder Akkumulatoren; am bequemsten ist jedoch die Verwendung von Strom aus einem vorhandenen Stromnetz. Die Spannung muß alsdann auf etwa 8—10 Volt gedrosselt werden. Ein bequemer Apparat ist als Schaltskizze in Fig. 38 [1]) wiedergegeben. Er enthält sowohl die Zündvorrichtungen als auch die Regelungswiderstände für den Elektromotor zum Antrieb des Rührwerks. Der Strom tritt an den Stellen + und — ein und teilt sich in zwei Kreise I und II. Stromkreis I ist für den Motor bestimmt; *a* ist der Elektromotor, *b* ein Vorschaltwiderstand. Stromkreis II dient zum Zünden; *c* ist ein Schalter, *d* der zur Verbrennung gelangende Draht, *e* eine Widerstandsspule und *f* eine Glühlampe. Bei 220 Volt benutzt man in *e* einen Widerstand von etwa 100 Ohm und für *f* eine 16kerzige Lampe. Beim Einschalten des Stromes wird die Glühlampe so lange leuchten, bis bei *d* durch Abschmelzen der Stromkreis unterbrochen wird; das Erlöschen der Glühlampe zeigt hier den Vorgang der Zündung an.

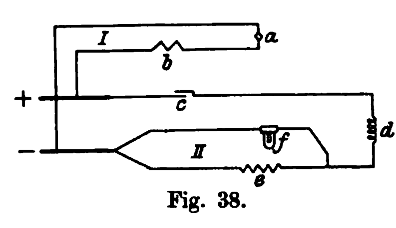


Fig. 38.

Nach dem Abwägen eines etwa 6 cm langen Eisendrahtes wird etwa 1 g Koks in die Bombe in den Platintiegel *g* (s. Fig. 1), der zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung mit ausgeglühtem Asbestpapier ausgekleidet ist [2]), eingesetzt. Die Drahtenden werden um die beiden Polenden geschlungen. Die Bombe wird darauf verschlossen, mit Sauerstoff von 25 at Druck gefüllt und in ein vernickeltes Kalorimetergefäß hineingesetzt, in dem sich 2000 g Wasser befinden. Die Temperatur dieses Wassers ist so zu wählen, daß die nach der Verbrennung erhaltene Temperatur ungefähr soviel über der Zimmertemperatur ist, als sie vorher unter ihr war. Das Kalorimetergefäß mit der Bombe wird in ein aus einem doppelwandigen kupfernen Kessel bestehendes Isoliergefäß eingesetzt, das mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. In das Kalorimetergefäß wird noch ein Rührwerk und ein in 0,01° geteiltes Thermometer gebracht, das mit Lupe noch 0,001° zu schätzen

[1]) Vgl. Paul Fuchs, Wärmetechnik des Gasgenerator- und Dampfkesselbetriebes 1913, S. 149.

[2]) Man kann auch nach H. Streit (l. c.) entweder die Koksprobe in einem Gefäßchen aus Quarzglas in die Bombe einführen oder sich eines flachen Platinschälchens bedienen, dessen Boden mit einem gut anschließenden Glimmerblatt bedeckt wird, worauf dann der aufs feinste gepulverte Koks zu liegen kommt. Auf diese Weise erzielt man eine vollständige Verbrennung.

gestattet; an die Klemmen *h* und *i* wird die Stromleitung angeschlossen. Das Rührwerk wird nun durch den Elektromotor — auch eine Wasserturbine kann hierzu benutzt werden — in Bewegung gebracht, indem etwa 60 Uml./Min. ausgeführt werden. Nachdem der Temperaturausgleich eingetreten ist, wird die Temperatur des Kalorimeterwassers von Minute zu Minute neunmal abgelesen und aufgezeichnet. Gewöhnlich steigt während dieses Vorversuches die Temperatur gleichmäßig um einige Tausendstel Grad an. Nachdem dann der elektrische Strom geschlossen ist, beginnt der Hauptversuch. Der in der Bombe befindliche, in den Koks eintauchende Eisendraht bzw. die Zündschnur wird ins Glühen gebracht und verbrennt augenblicklich samt dem Koks. Der Koks verbrennt vollständig und restlos, der Eisendraht zu Eisenoxyd. Die entwickelte Wärme wird den Wänden der Bombe und dann dem Kalorimeterwasser mitgeteilt. Das Thermometer beginnt sehr schnell zu steigen, und die minutlichen Ablesungen sind mit besonderer Sorgfalt vorzunehmen bis zur Feststellung des Höchstwertes der Temperatur, der in der Regel nach 2—3 Minuten eintritt. Im Nachversuch wird das Sinken der Temperatur während weiterer 9 Minuten festgestellt. Nach Beendigung des Versuches wird die Bombe aus dem Wasser gehoben, der Überdruck herausgelassen und der Bombendeckel abgeschraubt. Etwa nicht verbrannte Teile des Eisendrahtes werden gewogen und von dem ursprünglichen Gewicht abgezogen. Als Verbrennungswärme für Eisen zu magnetischem Eisenoxyd werden nach Stohmann[1]) rund 1600 Kal./g in Abzug gebracht.

Eine weitere Korrektur ist ferner noch für diejenige Wärmemenge anzubringen, die bei der Verbrennung des im Koks enthaltenen Stickstoffs und Schwefels zu Salpetersäure und Schwefelsäure gebildet wird. Die Wärmetönung für die Verbrennung eines Gramm-Moleküls Stickstoff zu Stickstoffpentoxyd (N_2O_5) in Lösung beträgt 28 600 Kal. 1 g Stickstoff erzeugt daher bei der Verbrennung $\frac{28600}{28} = 1021$ Kal. 1 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Lösung von Salpetersäure, enthaltend 0,0014 g N, entspricht daher einer Wärmeentwicklung von $0{,}0014 \cdot 1021 = 1{,}43$ Kal. Man braucht infolgedessen zur Anbringung der Korrektur wegen Bildung von Salpetersäure aus dem Stickstoff des Koks nur die bei der Verbrennung entstandene Salpetersäure zu bestimmen, den gefundenen Wert, ausgedrückt in Kubikzentimetern einer $^1/_{10}$ normalen Lösung, durch Multiplikation mit 1,43 auf Kalorien umzurechnen und die so gefundene Zahl von der unmittelbar in der Bombe enthaltenen Verbrennungswärme in Abzug zu bringen.

Als Korrektur für die Bildung von Schwefelsäure kommt nur der Unterschied zwischen den Wärmetönungen für die Bildung von

[1]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 39, S. 508.

Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd in Betracht, da der Heizwert stets auf gasförmiges Schwefeldioxyd bezogen wird. Die Bildungswärme von 1 Gramm-Molekül gasförmigen Schwefeldioxyds aus Schwefel und Wasserstoff beträgt 69300 Kal., für Schwefelsäure in wässeriger Lösung aus Schwefel, Sauerstoff und Wasser 141 100 Kal. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten, entsprechend der Umwandlung von einem Gramm-Molekül Schwefeldioxyd in Schwefelsäure, beträgt demnach 71 800 Kal., mithin für 1 g Schwefel $\frac{71800}{32} = 2250$ Kal. Für jedes Prozent Schwefel in 1 g Substanz ist demnach die Korrektur von $\frac{2250}{100} = 22,5$ Kal. in Abzug zu bringen. Für 1 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Lösung von Schwefeldioxyd, entsprechend 0,0032 g Schwefel, berechnet sich demnach eine Korrektur von $\frac{22,5 \cdot 0,32}{2} = 3,6$ Kal. Die Bestimmung von Salpetersäure und Schwefelsäure nach erfolgter Verbrennung in der Bombe wird praktisch folgendermaßen ausgeführt:

Das Bombengefäß und der Deckel werden mit destilliertem Wasser mehrere Male ausgespült, dann wird die Flüssigkeit einige Zeit gekocht, um die Kohlensäure zu vertreiben. Nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphtalein wird die Gesamtsäure[1]) (Schwefel- und Salpetersäure) mit $^1/_{10}$n-Barytwasser titriert und eine bestimmte Menge $^1/_{10}$n-Sodalösung hinzugefügt, wodurch das gebildete Bariumnitrat als Bariumkarbonat gefällt wird. Man filtriert nun von dem Niederschlag ($BaSO_4 + BaCO_3$) ab, vorteilhaft unter Benutzung von $^{10}/_{11}$ Kölbchen, um das lästige Auswaschen zu vermeiden, und titriert mit $^1/_{10}$n-Salzsäure und Methylorange als Indikator den Überschuß an $^1/_{10}$n-Sodalösung zurück. Hiermit hat man die Anzahl von Kubikzentimetern festgestellt, die zum Neutralisieren der in der Bombe gebildeten Schwefel-(n_s) und Salpetersäure (n_n) erforderlich waren. Die Abzüge berechnen sich alsdann für die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure zu $n_s \cdot 3,6$ Kal. und wegen Bildung von Salpetersäure zu $n_n \cdot 1,43$ Kal.

Berechnung der Korrektionsgröße für Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Das gesamte Kalorimeter kann, wie jeder andere Körper, je nach seinen Zustandsbedingungen von außen her Wärme aufnehmen oder abgeben. Da aber bei der kalorimetrischen Messung unter diesen Bedingungen Temperaturunterschiede ermittelt werden, muß man gewisse Korrekturen anbringen, die den wahren Temperaturunterschied erst

---

[1]) Vgl. Langbein, Chem. und kalorim. Untersuchung von Brennstoffen, Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 1260; Fuchs, Generator-, Kraftgas- und Dampfkesselbetrieb, S. 151ff. und Hinrichsen, l. c.

ergeben und die durch Wärmeaufnahme oder -abgabe bedingten Fehler ausscheiden, so daß eine gemessene Temperaturerhöhung nur von der untersuchten Substanz herrührt. Die Korrektionsgröße wird hierbei so aufgefaßt, daß ihr Wert angibt, um wieviel Grade höher oder niedriger Zuschläge oder Abzüge von einem gemessenen Temperaturunterschied zu machen sind. Von Regnault-Pfaundler[1]) ist eine Formel angegeben worden. welche die Korrektionsgröße annähernd zu berechnen gestattet:

$$u' = m v_\Delta + \left[\frac{n_\Delta - v_\Delta}{N - V}\left(\frac{(H_1 + H_m}{2} + \sum^{m-1}\frac{H}{1} - m V\right)\right].$$

Darin ist: V = mittlere Temperatur in dem Vorversuch,
v_Δ = Verlust an Temperatur auf 1 Intervall des Vorversuchs,
H = Temperaturablesungen während des Hauptversuchs,
H_1 = erste, H_m = letzte } Ablesung während des Hauptversuchs,
N = mittlere Temperatur in dem Nachversuch,
n_Δ = Verlust an Temperatur auf 1 Intervall des Nachversuchs,
m = Anzahl der Temperaturablesungen im Hauptversuch,
$\sum^{m-1}\frac{H}{1}$ = Summe aller Temperaturablesungen im Hauptversuch mit Ausnahme der ersten und letzten Aufzeichnung.

Für technische Zwecke benutzt Langbein[2]) die vereinfachte Formel:

$$u' = m\, n_\Delta + \frac{v_\Delta + n_\Delta}{2},$$

die jedoch nach Hinrichsen und Taczak[3]) zu hohe Werte ergibt.

Im Materialprüfungsamt wird nach den genannten Autoren die Korrektur auf graphischem Wege ermittelt[4]).

Das im Materialprüfungsamt übliche Verfahren liefert Ergebnisse, die mit der theoretischen Formel von Regnault-Pfaundler vorzüglich übereinstimmen.

Wasserwert.

Ein Teil der Wärme, welche die Verbrennung des Brennstoffs erzeugt, wird vom Kalorimeter selbst aufgenommen; außer dem im Kalorimeter befindlichen Wasser nehmen aber auch die Bombe, der Rührer, das Wassergefäß und das Thermometer an der Erwärmung teil. Um diese Wärmeabsorption zu berücksichtigen, wird die Wärmekapazität

---

[1]) Poggendorfs Annalen 1886, S. 102.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1889, S. 518.
[3]) Glückauf 1913, S. 818ff. (Prof. Hinrichsen und Dipl.-Ing. Taczak.)
[4]) Ebenda.

des Apparates bestimmt; man rechnet die Wärmemenge, die bei einer Temperatursteigerung des Kalorimeterwassers um 1 ° C von dem Apparat aufgenommen wird, auf die äquivalente Menge Wasser um und nennt diese Konstante Wasserwert des Instruments. Zur Ermittlung der Konstante gibt es mehrere Verfahren. Neben ihrer Bestimmung auf elektrischem Wege[1]) ist die sicherste und bequemste Art, die gewogene Menge einer Substanz, deren Verbrennungswärme mit Sicherheit bekannt ist, im Kalorimeter unter gleichbleibenden Umständen wie später zu verbrennen und die hierbei auftretende Temperaturerhöhung zu messen, woraus sich dann der Wasserwert des Apparates berechnet. Hierzu eignen sich am besten Rohrzucker und Benzoesäure, deren Verbrennungswärmen von E. Fischer und F. Wrede[2]) mit großer Zuverlässigkeit zu 3957 und 6333 WE bestimmt worden sind. Bei Verwendung von Benzoesäure empfiehlt sich ein Zusatz von ausgeglühter Kieselsäure zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Beispiel:

Angewandtes Material: Benzoesäure (6333 WE).
Einwage 0,8200 g, Zünddraht 0,0190 g.

Gewicht des Wassers im Kalorimetergefäß	2000 g
Beobachtete Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers .	2,201 ° C
Berichtigung wegen Wärmeaustausch	0,009 ° C
Berichtete Temperaturerhöhung	2,210 ° C
Erzeugte Wärmemenge durch Benzoesäure 6333 · 0,82 =	5193,06 WE
Erzeugte Wärmemenge durch Eisendraht 1600 · 0,019 =	30,40 WE
Erzeugte Wärmemenge insgesamt	5223,46 WE
Erzeugte Wärmemenge auf 1 ° C Temperaturunterschied .	2364 WE
Im Kalorimeter verwandte Wassermenge.	2000 g
Wasserwert des Apparates	364 g

Zur Nachprüfung der Bestimmungen empfiehlt es sich, von der benutzten Substanz verschiedene Mengen zu verbrennen. Der Wasserwert ist in bestimmten Zeitabschnitten nachzuprüfen.

Zur Ausführung der kalorimetrischen Bestimmungen soll ein Raum benutzt werden, dessen Temperaturschwankungen möglichst gering bleiben. Er soll nach Norden gerichtet und frei von Zugluft sein.

Korrektur wegen Verdampfung des Wassers.

Unter Verbrennungswärme versteht man diejenige Wärmemenge, die bei der vollständigen Verbrennung der Gewichteinheit des Brennstoffs zu Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und flüssigem Wasser entsteht. Für praktische Zwecke benutzt man an Stelle der Verbrennungs-

---
[1]) Jaeger und Steinwehr, Bestimmung des Wasserwertes usw.
[2]) Zeitschr. f. physikal. Chemie 1909, S. 235.

wärme zur Beurteilung der von dem Koks gelieferten nutzbaren Energie in der Regel den Heizwert. Mit diesem Ausdruck bezeichnet man die Wärmemenge, die von der Gewichteinheit des Brennstoffs bei der vollständigen Verbrennung zu Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und dampfförmigem Wasser gebildet wird. Der Heizwert unterscheidet sich demnach von der Verbrennungswärme auf folgende Weise: In der Verbrennungswärme ist diejenige Anzahl von Wärmeeinheiten noch mitenthalten, die der Verdampfungswärme des gesamten in Betracht kommenden Wassers entspricht. Das Gesamtwasser setzt sich nun zusammen: 1. aus dem von vornherein in dem Koks enthaltenen hygroskopischen Wasser oder der Feuchtigkeit (F) und 2. aus dem Anteil, der sich bei der Verbrennung des im Koks enthaltenen Wasserstoffs (H) bildet. Das Gesamtwasser berechnet sich aus diesen beiden Größen zu $F + 9$ H.

Bei der Verbrennung in der Bombe wird das Gesamtwasser auf Zimmerwärme abgekühlt, es kondensiert sich also, und die hierbei frei werdende Wärmemenge wird bei der Bestimmung der Verbrennungswärme mitgemessen. Bei der praktischen Verbrennung des Koks tritt eine derartige Kondensation des Wassers nicht ein, vielmehr wird es mit den Verbrennungsgasen unmittelbar in dampfförmigem Zustand abgeführt. Der praktisch nutzbare Heizwert unterscheidet sich demnach von der Verbrennungswärme um die Verdampfungswärme des Gesamtwassers.

Ist V die Verbrennungswärme, F das hygroskopische Wasser, ermittelt durch einstündiges Trocknen des Materials bei 105° C, H der Wasserstoffgehalt, so berechnet sich der Heizwert W, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Verdampfungswärme für 1 g Wasser 600 WE, mithin für 1 Gewichtsprozent Wasser 6 WE beträgt, folgendermaßen:

$$W = V - 6\,(F + 9\,\mathrm{H}).$$

Da der Inhalt der Bombe nach der Verbrennung zur Bestimmung der gebildeten Schwefel- und Salpetersäure verwandt wird, so muß zur Ermittelung des Gesamtwassers eine besondere Wasserbestimmung im Rohr gemacht werden. Andernfalls kann man das Wasser nach dem Vorschlag von Kroeker durch Vertreiben aus der Bombe selbst bestimmen.

Der Heizwert wird also bezogen auf Kohlendioxyd, gasförmige schweflige Säure und Wasserdampf bei Zimmerwärme.

Zwei nebeneinander ausgeführte Versuche mit demselben Brennstoff dürfen höchstens einen Unterschied von 20—25 WE aufweisen.

Verdampfungswert.

Neben dem Heizwert des Brennstoffs in Wärmeeinheiten gibt man auch als Wertmesser diejenige Wassermenge, ausgedrückt in Kilogramm, an, die durch 1 kg des Brennstoffs zur Verdampfung gebracht wird. Um 1 kg Wasser von 0° C in Wasser von 100° C zu verwandeln, sind

100 WE, und um dieses Wasser von 100° C in Wasserdampf von 100° C überzuführen, 537 WE nätig. Teilt man also den Heizwert durch die Zahl 637, so erhält man den theoretischen Verdampfungswert, d. h. die Anzahl Kilogramm Wasser von 0° C, die 1 kg des Brennstoffs bei der Verbrennung in Wasserdampf von 100° C verwandeln würde.

Beispiele.

Bestimmung des Heizwertes.

Zustand der Probe: lufttrocken (Wasserverlust 1,50%)

		Versuch I	Versuch II
Gewicht des Eisendrahts und der Probe . .	g	1,0605	1,0245
Gewicht des Eisendrahts allein (z)	g	0,0190	0,0200
Gewicht der Probe (e)	g	1,0415	1,0045
Gewicht des Wassers im Kalorimetergefäß .	g	2000	2000
Wasserwert der Bombe.	g	365	360
Zusammen (w)	g	2365	2360
Thermometerablesung (u_1)	° C	17,285	17,383
„ (u_2)	° C	20,622	20,611
Berichtigung wegen Wärmeaustausch (u')	° C	0,011	0,011
Berichtigte Temperaturerhöhung ($u_2 - u_1 + u'$)	° C	3,348	3,239
Erzeugte Wärmemenge w ($u_2 - u_1 + u'$) .	Kal.	7918,0	7644,0
Abzug für Zünddraht ($z \cdot 1600$)	Kal.	30,4	32,0
Abzug für Salpetersäure ($n_n \cdot 1,43$) . .	Kal.	1,6	1,4
Abzug wegen Umwandlung der schwefligen Säure in verdünnte Schwefelsäure ($n_s \cdot 3,6$)	Kal.	23,4	21,6
Verbrennungswärme von e g der Probe (v)	Kal.	7862,6	7589,0
Verbrennungswärme von 1 g der Probe $v = \frac{v_e}{e}$	Kal.	7549	7555
Abzug für Wasserverdampfung	Kal.	224	224
Heizwert von 1 g der lufttrockenen Probe	Kal.	7325	7331
Mittelwert der lufttrocknen Probe . . rd.	Kal.	7330	
Mittelwert der ursprünglichen Probe . rd.	Kal.	7210	

Der Heizwert ist bezogen auf Kohlendioxyd, gasförmige schweflige Säure und Wasserdampf bei Zimmerwärme.

Abzug für Verdampfung des Wassers.

Bei der Verbrennung von 1 g lufttrockner Probe auftretende Wassermenge ($F + 9$ H) $= 0,3773$ g, Abzug für Verdampfung $0,3773 \cdot 60 = 224,38$ Kal.

Näheres auf Seite 21

Abzug wegen Salpetersäurebildung.

		I.	II.
Zusatz von $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3	ccm	2,5	2,5
			1,5
			1,0
			1,4

ver-

,0
,0
,0
,6

,4

tliche
ng des
ometer-
ides
C

,006
,005
,005
,005
,005
,005
,005
,005
,005
,0051

enen

627]}.

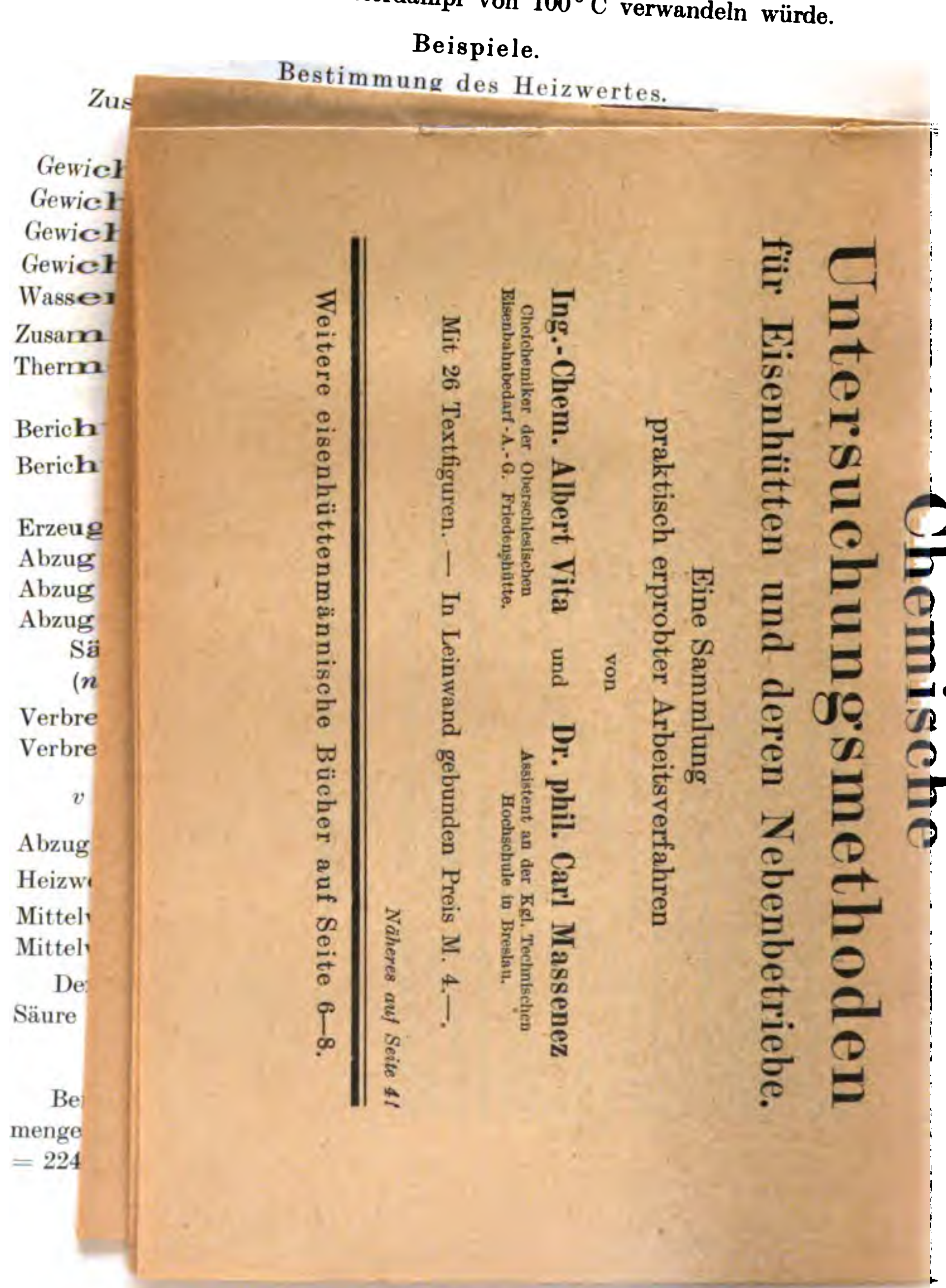
$u' = -0{,}030 + 0{,}041.$
$u' = +0{,}011.$

100 WE, und um dieses Wasser von 100° C in Wasserdampf von 100° C überzuführen, 537 WE nätig. Teilt man also den Heizwert durch die Zahl 637, so erhält man den theoretischen Verdampfungswert, d. h. die Anzahl Kilogramm Wasser von 0° C, die 1 kg des Brennstoffs bei der Verbrennung in Wasserdampf von 100° C verwandeln würde.

Beispiele.

Bestimmung des Heizwertes.

Zus
Gewic
Gewic
Gewic
Gewic
Wasse
Zusam
Therm
Berich
Berich
Erzeug
Abzug
Abzug
Abzug
Sä
(n
Verbre
Verbre
v
Abzug
Heizw
Mittel
Mittel
De
Säure
Be
menge
= 224



Abzug wegen Salpetersäurebildung.

		I.	II.
Zusatz von $^1/_{10}$ n-Na_2CO_3	ccm	2,5	2,5
Verbrauch an $^1/_{10}$ n-HCl zum Rücktitrieren .	ccm	1,4	1,5
Verbraucht für Salpetersäure (n_s)	ccm	1,1	1,0
Abzug ($n_n \cdot 1,43$)	Kal.	1,6	1,4

Abzug wegen Umwandlung der schwefligen Säure in verdünnte Schwefelsäure.

Gesamtverbrauch an $^1/_{10}$ n $Ba(OH)_2$ . .	ccm	7,6	7,0
Davon ab (n_n).	ccm	1,1	1,0
Verbraucht für Schwefelsäure (n_s) . .	ccm	6,5	6,0
Abzug ($n_s \cdot 3,6$)	Kal.	23,4	21,6

Durchrechnung von Versuch I.

Bezeichnung	V	v_Δ	H	N	n_Δ
	Vorversuch		Hauptversuch	Nachversuch	
Minuten	Thermometerablesungen	Minutliche Änderung des Thermometerstandes	Thermometerablesungen	Thermometer ablesungen	Minutliche Änderung des Thermometerstandes
	°C	°C	°C	°C	°C
0	17,240		17,285	u_2 = 20,622	
1	17,246	0,006	17,870	20,616	0,006
2	17,251	0,005	19,340	20,611	0,005
3	17,255	0,004	20,160	20,606	0,005
4	17,260	0,005	20,490	20,601	0,005
5	17,265	0,005	20,600	20,596	0,005
6	17,270	0,005	20,622	20,591	0,005
7	17,275	0,005		20,586	0,005
8	17,280	0,005		20,581	0,005
9	u_1 = 17,285	0,005		20,576	0,005
Im Mittel	17,2627	—0,005		20,5986	+ 0,0051

Berechnung der Korrektur nach der oben angegebenen Formel von Regnault-Pfaundler.

$$u' = -0,005 \cdot 6$$

$$+\left\{\frac{+\,0,0051 - (-\,0,0050)}{20,5986 - 17,2627} \cdot \left[\frac{17,285 + 20,622}{2} + 98,460 - 6 \cdot (17,2627\right]\right\}.$$

$$u' = -0,030 + \frac{0,0101}{3,3359} \cdot \left[117,413 - 103,5762\right].$$

$$u' = -0,030 + 0,0030276 \cdot 13,8368.$$

$$u' = -0,030 + 0,041.$$

$$u' = +0,011.$$

Berechnung des pyrometrischen Heizeffektes.

Die Berechnung des pyrometrischen Heizeffekts, d. h. der theoretischen Verbrennungstemperatur erfolgt auf Grundlage der mittleren spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte und ihrer Menge, sowie unter Berücksichtigung der Wärmemenge, welche der Koks bis zur Verbrennungstemperatur in sich aufspeichert.

Die spezifischen Wärmen der Verbrennungsprodukte nehmen mit steigender Temperatur zu. Die spezifische Wärme S eines Kubikmeters Gas (unter Normalbedingungen gemessen) ist bei der Temperatur t[1]:

Für CO_2 $S = 0{,}37 + 0{,}000\,44\ t$
„ N_2; O_2; H_2; CO $S = 0{,}303 + 0{,}000\,054\ t$
„ Wasserdampf $S = 0{,}34 + 0{,}000\,30\ t$

Die mittlere spezifische Wärme Sm zwischen 0° und t°, die zur Berechung der Wärmemenge nötig ist, welche zur Erhöhung der Temperatur des Gases von 0° auf t° erforderlich wird, entspricht den obigen Konstanten, vermehrt um den halben Zuwachs, d. h.

Für CO_2 ist $Sm = 0{,}37 + 0{,}000\,22\ t$
„ N_2; O_2; H_2; CO $Sm = 0{,}303 + 0{,}000\,027\ t$
„ Wasserdampf $Sm = 0{,}34 + 0{,}000\,15\ t$

Zur Erwärmung eines Kubikmeters Gas von 0° auf t° ist dann die erforderliche Wärmemenge $Q = Q \cdot (0 - t)$, und zwar:

Für CO_2 $Q \cdot (0 - t) = 0{,}37\ t + 0{,}000\,22\ t^2$
„ N_2; O_2; H_2; CO $Q \cdot (0 - t) = 0{,}303\ t + 0{,}000\,027\ t^2$
„ Wasserdampf $Q \cdot (0 - t) = 0{,}34\ t + 0{,}000\,15\ t^2$

Zur Erwärmung eines Kubikmeters Gas von t° auf t_1° wird die Wärmemenge $Q \cdot (t_1 - t)$ benötigt und diese stellt sich:

Für CO_2 auf $Q \cdot (t_1 - t) = 0{,}37\ (t_1 - t) + 0{,}000\,22\ (t_1^2 - t^2)$
„ N_2; O_2; H_2; CO $Q \cdot (t_1 - t) = 0{,}303\ (t_1 - t) + 0{,}000\,027\ (t_1^2 - t^2)$
„ Wasserdampf $Q \cdot (t_1 - t) = 0{,}34\ (t_1 - t) + 0{,}000\,15\ (t^2 - t^2)$

Die mittlere spezifische Wärme für die Temperaturen zwischen t und t_1 bezeichnet man mit $Sm\ (t_1 - t)$; man erhält sie durch Division der Wärmemenge durch die Temperaturerhöhung, d. h.

$$Sm\ (t_1 - t) = \frac{Q \cdot (t_1 - t)}{(t_1 - t)}.$$

Demgemäß ist

Für CO_2 $Sm \cdot (t_1 - t) = 0{,}37 + 0{,}000\,22\ (t_1 - t)$
„ N_2; O_2; H_2; CO $Sm \cdot (t_1 - t) = 0{,}303 + 0{,}000\,027\ (t_1 - t)$
„ Wasserdampf $Sm \cdot (t_1 - t) = 0{,}34 + 0{,}000\,15\ (t_1 - t)$

[1]) Vgl. Prof. I. W. Richards, „Metallurgische Berechnungen", deutsche Bearbeitung von Prof. Neumann und Dr. Brodal 1913, S. 41.

Beispiel:

a) Berechnung des pyrometrischen Heizeffekts von 1 kg Koks bei vollständiger Verbrennung ohne Luftüberschuß. Wenn Koks sich im Feuer durch Verbrennung der Nachbarschichten auf die Höchsttemperatur t erhitzt, ehe er in Brand gerät, so ergibt sich für die gesamte zur Temperatursteigerung verfügbare Wärme für 1 kg Koks mit 10% Asche:

Verbrennungswärme von 1 kg Koks (— Asche) $= 0{,}9 \cdot 8100$ WE $= 7290$ WE

Aufgespeicherte Wärme von 1 kg Koks (+ Asche) bei $t°$ $= 1 \cdot 0{,}55\, t$ WE[1]) $= 0{,}55\, t$ WE

Sa.: $7290 - 0{,}55\, t$ WE

Verbrennungsprodukte: $= CO_2$ 1,665 cbm
$= N_2$ 6,336 cbm
$=$ Asche 0,025 t[1])

Wärme in den Verbrennungsprodukten bei $t°$

CO_2	$0{,}9 \cdot 1{,}85 \cdot (0{,}37\, t + 0{,}000\,22\, t^2)$
N_2	$0{,}9 \cdot 7{,}04 \cdot (0{,}303\, t + 0{,}000\,027\, t^2)$
Asche	$0{,}1 \cdot 0{,}25\, t$

$$\text{Sa. } 2{,}5612\, t + 0{,}000\,538\, t^2 = 7290 + 0{,}55\, t$$
$$\text{oder } t = 2255°.$$

b) Berechnung des pyrometrischen Heizeffekts von 1 kg Koks mit 10% Asche, wenn die Luft mit dem gleichen Volumen der obigen Verbrennungsprodukte verdünnt wird.

Die verfügbare Wärmemenge stellt sich wie oben $7290 + 0{,}55\, t$ WE. Es enthält 1 cbm der gemischten Luft nur halb soviel Sauerstoff, dagegen würde die Menge der Verbrennungsprodukte, abgesehen von der Asche, doppelt so groß wie ad a sein, d. h.

$$5{,}0974 + 0{,}001\,076\,0\, t^2 = 7290 + 0{,}55\, t \text{ oder}$$
$$t = 1239°.$$

Der pyrometrische Heizeffekt wird also durch den Luftüberschuß fast auf die Hälfte erniedrigt.

Gesamtanalyse der Asche.

Man verascht so viel Koks und sammelt die Asche, bis man etwa 2 g Asche hat. Aufschließung: Diese 2 g Asche werden mit 8 g Alkaligemisch in einem großen Platintiegel (ca. 50 ccm) gut gemischt und 20 Minuten über der Gebläselampe in Fluß erhalten. Nach der Ab-

[1]) Für die Wärme von 1 kg Koks ist als mittlere spez. Wärme von Koks für $t =$ über 2000° 0,55 eingesetzt (vgl. S. 231).

[2]) 0,25 angenommen als mittlere spez. Wärme von Asche für $t = 1000$—$2000°$.

kühlung bringt man den Tiegel in ein Becherglas und löst den Inhalt soweit wie möglich durch Kochen in Wasser, dem man zur Oxydation event. vorhandener Sulfide etwas H_2O_2 zugesetzt hat. Kommt die Lösung zum Stillstand, so übersättigt man die Flüssigkeit mit HCl (wegen des Spritzens Uhrglas auflegen!). In kurzer Zeit ist der Niederschlag bis auf Anteile von SiO_2 gelöst. Man nimmt den Tiegel heraus und spült ihn sorgfältig ab.

Bestimmung der Kieselsäure. Die Lösung wird in einer Porzellan- oder Glasschale bis zur Trockne eingedampft und noch ein- oder zweimal mit konz. HCl auf dem Sandbade oder einer Heizplatte vorsichtig abgeraucht. (Uhrglas auflegen!)

Nach dem Abkühlen setzt man 5 ccm HCl zu und verdünnt mit ca. 150 ccm heißem Wasser. Die abgeschiedene Kieselsäure wird heiß abfiltriert und der Niederschlag zuerst mit verdünntem HCl, dann mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen.

$$\frac{\text{Gewogene, geglühte } SiO_2 \cdot 100}{\text{angewendete } 2\text{ g}} = \%\ SiO_2.$$

Das Filtrat wird in einen Meßkolben gegeben und die eine Hälfte zur Bestimmung der Schwefelsäure und Phosphorsäure, die andere zur Bestimmung der Basen verwendet.

Bestimmung der Schwefelsäure. Die siedende Lösung wird mit 10 ccm heißer $BaCl_2$-Lösung versetzt und der Niederschlag wie üblich behandelt.

$$\frac{\text{Gef. } BaSO_4 \cdot 2 \cdot 0{,}3430 \cdot 100}{2\text{ g}} = \%\ SO_3.$$

Bestimmung der Phosphorsäure. Das salzsaure Filtrat von der Schwefelbestimmung wird mit NH_3 übersättigt, mit HNO_3 abgeraucht und in einem Überschuß von HNO_3 wieder gelöst. Zu der nunmehr salpetersauren Lösung, welche NH_4Cl und NH_4NO_3 enthält, gibt man 40 ccm Molybdängemisch. Der gelbe Niederschlag wird behandelt wie vorstehend bei der Bestimmung des Phosphors angegeben ist.

$$\frac{\text{Gef. ccm } {}^1/_{10}\,\text{n-KOH} \cdot 0{,}000\,377 \cdot 2 \cdot 100}{2\text{ g}} = \%\ P_2O_5.$$

Bestimmung der Basen. Die zweite Hälfte der von SiO_2 befreiten Lösung wird heiß mit Ammoniak in Überschuß versetzt und der Niederschlag abfiltriert. — Eine Oxydation der Lösung ist nicht nötig, da das Eisen schon durch das oxydierende Lösen der Schmelze in der Oxydform zugegen ist. Wenn oxydiert werden muß, sollte das nur mit H_2O_2 geschehen.

Der Niederschlag enthält Eisen, Aluminium und Phosphorsäure, welch letztere hier unberücksichtigt bleibt. Zur Trennung des Eisens

und Aluminiums wird der Niederschlag in verdünnter HCl gelöst und zu einer teilweisen Reduktion einige ccm schweflige Säure zugesetzt; der Niederschlag von Fe fällt dann körnig und gut filtrierbar aus. Dann wird in der Wärme mit KOH gefällt und der Eisenniederschlag abfiltriert. Er wird ausgewaschen, in HCl gelöst und nach Reinhardt mit Permanganat titriert.

$$\frac{\text{ccm } ^1/_{10}\text{n-KMnO}_4 \cdot 0{,}007\,985 \cdot 2 \cdot 100}{2\text{ g}} = \%\ Fe_2O_3\text{[1]}.$$

Bestimmung der Tonerde. Die alkalische Lösung, welche das Aluminium als Aluminat enthält, wird mit festem NH_4Cl versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Lösung neutral geworden ist und das Aluminiumhydroxyd sich abgesetzt hat. Es wird dekantierend abfiltriert, gut ausgewaschen, geglüht und gewogen.

$$\frac{\text{Gew. } Al_2O_3 \cdot 2 \cdot 100}{2\text{ g}} = \%\ Al_2O_3.$$

Manganbestimmung. Manche Aschen enthalten Mangan; es handelt sich meist um geringe Mengen. Man fällt sie in der Wärme aus dem ammoniakalischen Filtrate der Aluminium-Eisen-Fällung mit Ammoniumsulfid. Nach dem Veraschen des Filters löst man im Tiegel (Porzellantiegel) den Niederschlag in etwas verdünnter HNO_3, dampft die Säure vorsichtig weg und glüht stark. Das Mangan kommt so als Mn_3O_4 zur Wägung.

$$\frac{\text{Gew. } Mn_3O_4 \cdot 2 \cdot 100}{2\text{ g}} = \%\ Mn_3O_4.$$

Soll auf MnO umgerechnet werden, so ist noch mit 0,9301 zu multiplizieren.

Aus dem Filtrat von der Manganbestimmung ist nun der Schwefel zu entfernen; da diese Operation sehr lästig ist, überzeugt man sich vor der Fällung des Mn durch eine qualitative Untersuchung von der Notwendigkeit der Manganfällung. Man schmilzt auf einem Platinblech ev. Tiegeldeckel eine Probe der betreffenden Asche mit Soda und Salpeter. Ist die Schmelze dunkelgrün, so muß die Mn-Bestimmung ausgeführt werden. Ein helles Grün rührt von dem immer vorhandenen Eisen her.

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erhitzt man einige Zeit zum Sieden und säuert mit HCl an. Damit der fein ausgeschiedene Schwefel sich nicht zusammenballt, wirft man Schnitzel eines quanti-

[1] Beim Zerreiben des Koks auf einer nicht genügend harten Eisenplatte kann aus dieser Eisen aufgenommen werden (vgl. Eng. u. Min. J. 1909, 1. Mai, p. 899).

tativen Filters in die Lösung und erhitzt, bis die Lösung die Opaleszenz verloren hat und der Schwefel kristallinisch geworden ist. Dann wird abfiltriert und mit heißem Wasser gut nachgewaschen.

Fällung des Kalks. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 alkalisch gemacht und in die heiße Lösung 10 ccm heiße Ammoniumoxalatlösung eingetragen. Der Niederschlag erscheint oft erst, wenn man das Becherglas auf dem Wasserbade digeriert. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2O ausgewaschen und schließlich auf dem Gebläse geglüht, wodurch er in CaO übergeht.

$$\frac{\text{Gew. CaO} \cdot 2 \cdot 100}{2\,\text{g}} = \%\ \text{CaO}.$$

Fällung der Magnesia. Das Filtrat von der Kalkbestimmung wird in einer Platinschale eingedampft (und zwar vorsichtig, da die Lösung wegen der vorhandenen Alkalimengen stark spritzt) und geglüht. Dabei entweichen die Ammonsalze und zurück bleiben die Alkalien aus dem Aufschließungsgemisch und das Magnesium. Die Lösung wird mit HCl aufgenommen, mit NH_3 alkalisch gemacht und mit Natriumphosphat gefällt, wobei möglichst geringe Flüssigkeitsmengen zu verwenden sind. Der Niederschlag muß 12 Stunden in der Kälte stehen und kalt filtriert werden. Zum Auswaschen dient kaltes Wasser, welches 3% NH_3 enthält. Der Niederschlag wird auf dem Gebläse geglüht. Das Magnesium liegt dann als Pyrophosphat vor $Mg_2P_2O_7$.

$$\frac{\text{Gef. Gew.} \cdot 0{,}3621 \cdot 2 \cdot 100}{2\,\text{g}} = \%\ \text{MgO}.$$

Bestimmung der Alkalien nach Lawrence Smith.[1])

Diese Methode ist im Gegensatz zu der von Berzelius für alle Silikate geeignet, auch für die sehr schwer aufschließbaren. Borsäure, Phosphorsäure und Fluor stören nicht[2]). Das lästige Ausfällen des Magnesiums wird schon durch die Aufschließung überflüssig.

Ausführung der Bestimmung.[3]) 0,5 g Asche (oder Silikat) und 0,5 g sublimiertes Chlorammonium werden in einem Achatmörser innig gemischt; hierauf bringt man 3 g Kalziumkarbonat (chemisch rein) hinzu, verreibt tüchtig, bringt die Mischung mittels eines Stückes Glanzpapier in den Tiegel und spült die Reibschale und das Pistill mit ca. 1 g Kalziumkarbonat in den Platintiegel ab.

Als Tiegel verwendet man vorteilhaft einen sogenannten Fingertiegel von 8 cm Länge, am Boden 1,5 cm und an der Öffnung 2,0 cm

[1]) Chem. News Vol. 23, p. 222 and 234; Annalen der Chemie u. Pharmazie 1871, S. 82; Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 85ff. m. Abb.

[2]) Claassen, Analyt. Chemie Bd. II, S. 613 u. 615.

[3]) Treadwell, Analyt. Chemie Bd. II, S. 410.

Durchmesser. Den so beschickten Tiegel schiebt man in schwach geneigter Lage durch die seitliche Öffnung eines schmalen unten und oben offenen Ofens (Abbildung in Zeitschr. f. analyt. Chemie **11**, 85) und erhitzt mit kleiner Flamme. Der Boden des Tiegels soll eben rot werden. Es beginnt eine lebhafte NH_3-Entwicklung, die nach $^1/_4$ Stunde aufhört. Nun erhitzt man $^3/_4$ Stunden kräftig mit einem großen Brenner und läßt erkalten. — Sollte kein Fingertiegel vorhanden sein, oder nur selten eine derartige Aufschließung gemacht werden, so nimmt man einen großen Platintiegel und schiebt ihn schräg durch einen entsprechenden Ausschnitt einer Asbestscheibe, die auf einem Dreifuß liegt. Man erhitzt wie oben. Das aufzuschließende Gemisch muß am Schluß des Glühens ganz von der Flamme umspült werden. Enthält eine Asche wenig Alkalien — unter 3% — so nimmt man vorteilhaft das Doppelte oder Dreifache der Substanz und der Reagenzien.

Der zusammengesinterte Kuchen läßt sich durch leises Klopfen von dem Tiegel entfernen. Sollte das nicht gelingen, so digeriert man ihn einige Minuten mit heißem Wasser, wodurch er aufgeweicht wird und sich leicht in eine Porzellan- oder besser geräumige Platinschale spülen läßt. Man digeriert nun unter beständigem Zerdrücken von harten Teilen, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wäscht viermal durch Dekantation, bringt den Niederschlag auf das Filter und wäscht vollständig mit heißem Wasser aus. Von der Vollständigkeit der Aufschließung überzeugt man sich durch Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, worin er sich ohne Hinterlassung von unzersetztem Mineral lösen sollte.

Abscheidung des Kalziums. Die in der Schale befindliche Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniak und Ammonkarbonat, erwärmt und filtriert. Da dieser Niederschlag kleine Mengen Alkali enthalten kann, so löst man ihn in Salzsäure auf und wiederholt die Fällung des Kalziums mit Ammoniak und Ammonkarbonat. Die vereinigten Filtrate verdampft man zur Trockne und verjagt die Ammonsalze durch sorgfältiges Erhitzen über bewegter Flamme. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in ganz wenig Wasser und fällt die letzten Spuren von Kalzium durch Versetzen mit Ammonoxalat und Ammoniak. Nach 12stündigem Stehen filtriert man das Kalziumoxalat ab und fängt das Filtrat in einem gewogenen Tiegel oder in einer Schale auf, verdampft zur Trockne und glüht schwach. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse mit etwas Salzsäure, um etwa gebildetes Karbonat in Chlorid zu verwandeln, verdampft wieder, glüht bis zum Aufhören jeder Dekrepitation und wägt. Man erhält so die Summe der Chloralkalien. Zur Bestimmung des Kaliums löst man die gewogenen Chloride in Wasser und fällt das Kalium, am besten als Kaliumchloroplatinat, das Natrium bestimmt man aus der Differenz.

Abscheidung des Kaliums als $K_2(PtCl_6)$. Da $K_2(PtCl_6)$ in absolutem Alkohol praktisch sich nicht löst, während das entsprechende Natriumsalz löslich ist, und da ferner Chlornatrium in absolutem Alkohol unlöslich ist, so wird es unumgänglich notwendig, daß sowohl Kalium als Natrium in Form von Chloroplatinat vorhanden sind, weil andernfalls das erhaltene $K_2(PtCl_6)$ mit NaCl verunreinigt und der Kaliumgehalt zu hoch ausfallen würde.

Ausführung: Man nimmt an, die Summe der Chloride p bestehe ganz aus Chlornatrium und berechnet die nötige Menge Chloroplatinsäure, um dieses in Choroplatinat zu verwandeln:

$$2\,\mathrm{NaCl} : \mathrm{Pt} = p : x,$$

$$x = \frac{\mathrm{Pt}}{2 \cdot \mathrm{NaCl}} \cdot p = \text{Gramm Platin als Chloroplatinsäure.}$$

Da das Reagens[1]) 10prozentig ist, so haben wir:

$$10\ \mathrm{g\ Platin} : 100\ \mathrm{ccm} = \frac{\mathrm{Pt}}{2 \cdot \mathrm{NaCl}} p : x,$$

$$x = \frac{\mathrm{Pt} \cdot 10}{2 \cdot \mathrm{NaCl}} \cdot p = \text{Kubikzentimeter } H_2(PtCl_6).$$

Man versetzt die in einer Porzellan- oder Platinschale befindliche Lösung der Chloride mit einigen Zehntel Kubikzentimeter mehr $H_2(PtCl$[1])-Lösung als berechnet und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbad fast zur Trockne (das Wasser sollte nicht sieden), versetzt nach dem Erkalten mit wenigen Kubikzentimetern absoluten Alkohols[2]) (am besten Methylalkohol) [Dupré][3]), zerdrückt die Salzmasse mit einem Glasstab oder Platinspatel zu einem feinen Pulver, dekantiert durch ein mit Alkohol benetztes Filter und wiederholt das Behandeln des Salzgemisches mit Alkohol, Zerdrücken mit dem Glasstab und Dekantieren, bis der Alkohol vollkommen farblos durch das Filter läuft und das zurückbleibende Salz eine rein goldgelbe Farbe annimmt und keine orange gefärbten Punkte ($Na_2[PtCl_6]$ + 6 H_2O) mehr enthält. Nun erst spült man den Niederschlag möglichst vollkommen auf das Filter, läßt den Alkohol völlig abtropfen und trocknet bei 80—90° C im Trockenschrank. Jetzt bringt man den größten Teil des Niederschlags auf ein reines Uhrglas, legt das Filter in den Trich-

---

[1]) Treadwell, Bd. I, S. 230, 2. Aufl.

[2]) J. Morczewicz (extrait du Bull. de l'académie des Sciences de Cracovie 1906) zieht vor, 80 proz. Alkohol zu verwenden, da nach seiner Ansicht das $Na_2(PtCl_6)$ durch absoluten Alkohol in meßbarer Menge in NaCl und $PtCl_4$ zersetzt wird, wodurch das $K_2(PtCl_6)$ durch NaCl verunreinigt wird. Nach Treadwells Beobachtungen findet eine derartige Zersetzung des $Na_2(PtCl_6)$ nicht statt.

[3]) Inaugural-Dissertation, Halle 1893.

ter zurück, löst die an der Schale, in welcher der Niederschlag erzeugt wurde, noch haftenden geringen Partien des Niederschlages in siedend heißem Wasser, gießt die Lösung durch das Filter und fängt sie in einer gewogenen Platinschale oder einem Platintiegel auf, verdampft bei möglichst niedriger Temperatur im Wasserbad zur Trockne, bringt hierauf die Hauptmenge des Niederschlages ohne Verlust in die Schale hinein, trocknet bei 160° C und wägt. Die Berechnung des Kaliums bzw. des Chlorkaliums aus dem Gewicht des Niederschlages geschieht wie folgt:

Man multipliziert das gefundene Gewicht p ($K_2[PtCl_6]$) mit 0,3056 und erhält das Gewicht des Chlorkaliums.

Bemerkung:

Den Koeffizienten 0,3056 erhält man aus der Formel $K_2(PtCl_6)$ unter Zugrundelegung des alten Atomgewichtes des Platins = 196,92; K = 39,10; Cl = 35,46 (O = 16).

$$\begin{array}{l} K_2 = 78,20 \\ Pt = 196,92 \\ \underline{Cl_6 = 212,76} \quad 2\,KCl \\ 487,88 : 149,12 = 1 : x \\ x = 0,305\,64\,. \end{array}$$

Benützt man das Seubertsche Atomgewicht O = 16, Pt = 195,0, so erhält man einen höheren Faktor:

$$\begin{array}{l} K_2 = 78,20 \\ Pt = 195,00 \\ \underline{Cl^1 = 212,76} \\ 485,96 : 149,12 = 1 : x \\ x = 0,30\,685\,. \end{array}$$

Würde man diese Zahl unserer Berechnung zugrunde legen, so erhielten wir einen höheren Gehalt an Chlorkalium, welcher aber, trotzdem das Atomgewicht des Pt 195,0 sicher richtiger ist als die alte Berzeliussche Zahl 196,92 falsch ist[1]). Der Grund hiervon ist dieser: Der Niederschlag, den wir für $K_2(PtCl_6)$ ansahen, hat in Wirklichkeit nicht genau diese Formel. Er enthält zu wenig Chlor und ferner noch Sauerstoff und Wasserstoff, welche bei 160° nicht in Form von Wasser entweichen. Wir müssen annehmen, daß die Platinchlorwasserstoffsäure, $H_2(PtCl_6)$, beim Eindampfen in geringem Maß, vielleicht nach dem Schema:

$$H_2(PtCl_6) + H_2O \rightleftarrows H_2(PtCl_5OH) + HCl$$

[1]) Vgl. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1882, S. 234; ferner F. Dupré, Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid. Inaugural-Dissertation, Halle 1893; ferner W. Dittmar u. McArthur, Journ. Soc. Chem. Ind. 6, 799 und Berichte d. Berliner chem. Gesellsch. 1888, Ref. 412.

hydrolysiert wird, so daß man ein Gemenge der Kaliumsalze ($K_2[PtCl_6]$ $+KH[PtCl_6OH]$) erhält, glücklicherweise jedoch, bei Innehaltung gleicher Arbeitsbedingungen, fast in stets gleichem Verhältnis; die Resultate bei Anwendung des Atomgewichtes Pt = 197,20 fallen daher, wie unzählige Kontrollbestimmungen bewiesen haben, stets richtig aus.

Zur Berechnung:

$$\text{Gesamtchloride} - \text{KCl} = \text{NaCl}.$$

$$\frac{\text{Gef. KCl} \cdot 0{,}6317 \cdot 100}{\text{angew. Substanzen}} = \%\ K_2O.$$

$$\frac{\text{Gef. NaCl} \cdot 0{,}5303 \cdot 100}{\text{angew. Substanzen}} = \%\ Na_2O.$$

Bestimmung von Arsen nach Archbutt und Jackson.[1])

5 g trockener Koks werden in einer Retorte, deren Hals nach oben gerichtet ist und so als Rückflußkühler wirkt, mit 100 ccm reiner Salpetersäure ($d = 1{,}42$) wenigstens 2 Stunden lang erhitzt. Die Flamme soll eben das Reaktionsgemisch im Aufwallen erhalten. Der Inhalt der Retorte wird in ein Becherglas gebracht, auf etwa 400 ccm verdünnt und nach dem Absitzen des Koks auf dem Saugfilter (gehärteter Filter) abgenutscht. Das klare Filtrat wird in einer Porzellankasserole auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 25 ccm reiner konz. Schwefelsäure unter häufigem Umrühren erhitzt, bis das Eisennitrat zersetzt ist und man ein Gemisch von Eisensulfat und Schwefelsäure erhält. Das Erwärmen wird auf dem Sandbade fortgesetzt, bis Dämpfe von SO_3 entweichen. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit etwas Wasser bis zur Lösung und wiederholt das Abrauchen mit H_2SO_4 noch zweimal, so daß sicher alle Salpetersäure entfernt ist. Der Rückstand wird dann mit 50 ccm Wasser verdünnt und in einem Destillationsapparat gebracht, wie er zur Bestimmung des Arsens im Stahl gebraucht wird. Abbildungen sind enthalten in: Ledebur, Leitfaden für das Eisenhüttenlaboratorium, Aufl. 1908, S. 47 und in Bauer-Deiss, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl 1912, S. 181.

Das untere Ende des Kühlers hat Tauchung in einer Vorlage, welche etwa 20 ccm Wasser enthält.

23 g gereinigtes Natriumchlorid und 2 g reines Eisensulfat werden zu der Flüssigkeit in der Destillationsflasche gebracht, die ganz kalt sein muß und nicht mehr als 100 ccm Flüssigkeit enthalten soll.

Die Destillation ist beendet, wenn im Kolben noch 40 ccm Reaktionsgemisch vorhanden ist.

---

[1]) Archbutt and Jackson, Journ. of the Soc. of Chem. Industry 1901, p. 449.

Aus dem Destillat wird das Arsen durch Hinzufügen einer kleinen Menge (5 g) frisch gefällten Zinksulfids durch Umschütteln gefällt. Das Vorhandensein von Arsen gibt sich durch Gelbfärbung des Zinksulfids zu erkennen. Das Sulfid wird abfiltriert und mit H_2S-Wasser ausgewaschen.

Der Niederschlag wird mit Wasser in einem Kolben von etwa 500 ccm gespült und bis zur Lösung mit 300 ccm Wasser gekocht. Dann wird der gefärbte Teil des Filters ebenfalls hinzugegeben und $^1/_2$ Stunde länger zum Sieden erhitzt.

Die Lösung wird filtriert, auf etwa 40 ccm eingedampft und abgekühlt. Dann wird 0,5 g Natriumbikarbonat zugesetzt und die Lösung mit Stärke und $^1/_{100}$ n-Jodlösung titriert. Die Titration muß schnell vor sich gehen. Die Jodlösung muß so eingestellt werden, daß man aus bekannten Mengen einer Lösung, die 0,5 g As_2O_3 im Liter enthält, das Arsen als Sulfid ausfällt, abfiltriert, kocht und wie oben mit Natriumkarbonat titriert.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Arsens im Destillat, die weniger von den Fehlern der Einstellung und Titration abhängig ist, besteht in folgendem[1]):

Das Destillat wird mit HCl angesäuert und das Arsen durch Einleiten von H_2S in die heiße Lösung als Sulfid ausgefällt. Das Sulfid wird in Ammoniak gelöst und durch Abrauchen mit konz. HNO_3 in Arsensäure übergeführt. Der Rückstand beim Abrauchen wird in H_2O gelöst und im Filtrat das Arsen mit Magnesiamischung gefällt. Zu dem Zwecke dampft man auf etwa 10—20 ccm ein und fügt 3 ccm klare Magnesiamischung, sowie das halbe Volumen der Gesamtflüssigkeit Ammoniak ($d = 0{,}96$) hinzu und rührt um. Nach dem Absitzen prüft man durch weiteres Zusetzen einiger Tropfen Magnesiagemisch, ob alles abgeschieden ist und fügt dann den vierten Teil der Flüssigkeitsmenge Alkohol hinzu. Nach 12stündigem Stehen wird kalt filtriert, mit kaltem Ammoniak ausgewaschen, der Niederschlag zunächst sorgfältig getrocknet, verascht und bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das Arsen liegt dann als Pyroarseniat vor.

$$\frac{100 \cdot \text{Gef. } Mg_2As_2O_7 \cdot 0{,}4827}{5{,}0} = \%\ As$$

bei Anwendung von 5,0 g Koks.

Bestimmung von Arsen nach Thorpe.[2])

Diese Methode der Arsenbestimmung erlaubt es, gleichzeitig den bei der Verbrennung flüchtigen Teil der Arsenverbindungen zu be-

[1]) Bauer-Deiss, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl 1912, S. 181/182.

[2]) Journ. of the Soc. 1903, p. 969.

stimmen. Sie besteht einfach in der Verbrennung einer bekannten Menge feingepulverten Koks im Sauerstoffstrom, dem Durchleiten der Verbrennungsprodukte durch einen Absorptionsapparat und der Bestimmung des Arsenbetrages, der so absorbiert ist, und desjenigen in der Asche.

10 g der feingepulverten Probe werden in die Verbrennungsröhre gebracht, und zwar so, daß sie ungefähr 30 cm der Länge nach bedeckt und ungefähr 6 cm von den Enden frei bleibt. Zur bequemeren Verteilung der Probe und besseren Gewinnung der Asche bringt man sie in Porzellanschiffchen, wodurch gleichzeitig vermieden wird, daß durch Reduktion aus dem Glase der Verbrennungsröhre Arsen frei wird[1]), und schiebt diese in das Rohr ein. Das eine Ende der Röhre wird ausgezogen, rechtwinklig umgebogen und in einen mit verdünnter H_2SO_4 beschickten de Koninckschen Absorptionsapparat eingefügt; das andere Ende wird mit einem Sauerstoffbehälter verbunden. Die Röhre wird in einen Verbrennungsofen gebracht und nach dem Ausstellen des Sauerstoffstromes der dem Sauerstoffeintritt zunächstliegende Teil der Probe mit der Röhre auf Entzündungstemperatur erhitzt. Sobald die Probe begonnen hat zu brennen, ist nur eine geringe äußerliche Wärmezufuhr erforderlich, um die Kohle oder den Koks allmählich ohne Bildung von Teer und Ruß zu verbrennen. Der ganze Versuch muß ständig beaufsichtigt werden. Das Arsen wird teilweise in der Asche gefunden, teilweise in der Absorptionsflüssigkeit oder dem der Absorptionsflasche naheliegenden Teil der Röhre.

a) Bestimmung des Arsens in der Asche. Die Asche wird in einen Kolben gebracht, der durch Glasschliff mit einem Kühler verbunden ist. Die Vorlage enthält ungefähr 10 ccm Salzsäure ($d = 1{,}1$), in welche der Kühler eintaucht. In dem Destillierkolben zu der Asche bringt man 25 ccm arsenfreie Salzsäure, die 0,25 ccm Brom enthält. (100 ccm Salzsäure [$d = 1{,}1$] werden mit 1 ccm Brom versetzt.) Der Destillationskolben wird dann erhitzt und 2 Stunden lang im langsamen Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wird etwa 1 g Kaliummetabisulfit zugesetzt und erhitzt, bis freies Brom entweicht. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und das Filtrat mit dem bisher gewonnenen Destillat vereinigt. (NB. Kühler ausspülen!) Die Flüssigkeit wird jetzt am Rückflußkühler zur Entfernung der schwefligen Säure erhitzt, und wenn das erreicht ist, wieder in den Destillationskolben gebracht. (NB. Kühler ausspülen!) Jetzt wird so lange in die Vorlage überdestilliert, bis der Rückstand im Destillationskolben sirupähnlich geworden ist; dann werden 10 ccm Salzsäure zugesetzt und weiter bis zur Sirupkonsistenz destilliert.

---

[1]) Das Verbrennungsröhrenglas enthält oft Arsen.

Das gesamte Destillat wird auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur Analyse verwendet. Dieser aliquote Teil wird in eine kleine Porzellanschale gebracht, 5 ccm reine konz. Salpetersäure ($d = 1{,}4$) und 2 ccm reine konz. Schwefelsäure zugesetzt und eingedampft bis Dämpfe von SO_3 entweichen. Nach dem Erkalten wird mit 20 ccm Wasser verdünnt und in einem kleinen Kolben die Lösung so lange mit 0,5 g Kaliummetabisulfit erhitzt, bis die Lösung frei von schwefliger Säure ist. Die abgekühlte Flüssigkeit wird für die weiter unten beschriebene Elektrolyse verwendet.

b) Bestimmung des bei der Verbrennung verflüchtigten Teiles des Arsens. Das Verbrennungsrohr wird zunächst mit dem Inhalt des Absorptionsgefäßes wiederholt ausgespült und dann mit anderer Säure nachgespült. Die Lösung wird im Meßkolben von 100 ccm zur Marke aufgefüllt und ein aliquoter Teil, z. B. die Hälfte, zur Elektrolyse verwendet.

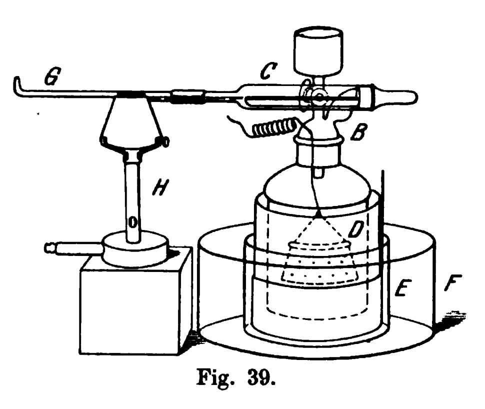


Fig. 39.

Die elektrolytische Arsenbestimmung. Man verwendet hierzu den Apparat von Thorpe (Fig. 39)[1].

Die ca. 50—70 ccm fassende Glasglocke *B* ruht auf der Tonzelle *D*, die sich in dem Glaszylinder *E* befindet. Damit die Temperatur während der Elektrolyse nicht zu hoch steigt, steht der Apparat in dem mit Wasser gefüllten Gefäß *F*.

Als Kathode dient ein mehrfach perforierter Konus von dünnem Bleiblech. Derselbe hängt an dem im eingeschliffenen Stopfen der Glasglocke eingeschmolzenen Platindraht. Die Anode besteht aus einem 2—3 cm breiten Platinblech, das außen an der Tonzelle angebracht ist.

Ausführung. Man gießt verdünnte reine Schwefelsäure (1 : 7) in die Tonzelle und in das Glasgefäß *E*, und zwar soll sie in der Tonzelle 2—3 cm hoch, im Glasgefäß *E* etwa $^1/_2$ cm höher stehen. Für kolorimetrische Arsenbestimmungen bringt man die Arsenlösung[2]) direkt zur Säure in die Tonzelle. — Zur Herstellung von Spiegeln muß natürlich vor Beginn der eigentlichen Bestimmung die Luft völlig durch Wasserstoff ausgetrieben werden. Das Rohr *C* ist mit kristallisiertem Chlor-

---

[1]) Vgl. Simmersbach-Anderson, The Chemistry of Coke. II. Auflage 1904, S. 175.

[2]) Das Arsen muß als arsenige Säure vorliegen. Ist es als Arsensäure vorhanden, so muß diese mittels SO_2 zu arseniger Säure reduziert werden.

kalzium gefüllt und muß nach je zwei Bestimmungen neu gefüllt werden. Außerdem enthält das Rohr noch einen Streifen zusammengerolltes Bleiazetatpapier. An das Chlorkalziumrohr schließt sich das Rohr *G* aus Jenaer Glas an, in welchem der Spiegel erzeugt werden soll. Ein Stück Rohr aus Jenaer Glas von etwa 5 mm äußerem und 3,5 mm innerem Durchmesser wird so ausgezogen, daß an 5 cm der normalen Weite sich 7—8 cm anschließen, welche auf etwa 2 mm äußeren Durchmesser verengt sind. Der letzte Zentimeter des verengten Teiles wird nach oben gebogen.

Das Rohr wird mit einem Schlauchstück, in welchem Glas an Glas stoßen soll, an das Trockenrohr angeschlossen und so unterstützt, daß es horizontal liegt. Vor Beginn des Versuches wird es sorgfältig durch Erwärmen getrocknet und während des Versuches der konische Teil, wo die Verengung aussetzt, durch einen untergestellten Bunsenbrenner in dunkler Glut erhalten.

Man schließt nun den Strom — die Spannung soll ca. 7 Volt und die Stromstärke 2—3 Amp. betragen — und läßt den Apparat einige Zeit gehen, bis die Luft aus der Apparatur verdrängt ist. Dann füllt man die zu untersuchende Lösung durch den Trichterhahn ein und wird bald die Abscheidung des Arsens in dem verengten Rohre hinter der Heizflamme erkennen können. Nach 20 Minuten ist der Versuch beendet und die Menge Arsen ergibt sich durch Vergleichen des gefundenen Spiegels mit Vergleichsspiegeln von bekanntem Arsengehalt.

Durch Multiplizieren mit 10 erhält man den Arsengehalt des Koks in Prozenten.

Die Vergleichsspiegel stellt man her, indem man eine Lösung von bekanntem Arsengehalt der Elektrolyse unterwirft. Zu diesem Zweck löst man 0,1 g frisch sublimierte, bei 100° getrocknete arsenige Säure (As_2O_3) in einigen ccm[1] konz. Salzsäure und füllt sie zu 1 l auf. Jedes ccm dieser Lösung enthält dann 0,0001 g oder 0,1 mg arseniger Säuren Von dieser Lösung werden 100 ccm sorgfältig abgemessen und zu 1 l aufgefüllt. Diese Lösung enthält 0,0000 1g oder 0,01 mg in jedem ccm. 5 ccm Schwefelsäure werden mit 20 ccm Wasser verdünnt, 0,5 g Kaliummetabisulfit zugesetzt und die Lösung bis zur Austreibung der schwefligen Säure erhitzt. Diese Lösung wird auf Arsen untersucht, und wenn solches nicht vorhanden ist, aus denselben Reagenzien 10 solcher Lösungen hergestellt. Es werden jetzt aus einer Bürette zu je einer Lösung zugegeben:

1. 0,2 cm = 0,002 mg As_2O_3		6. 1,2 cm = 0,012 mg As_2O_3	
2. 0,4 „ = 0,004 „ „		7. 1,4 „ = 0,014 „ „	
3. 0,6 „ = 0,006 „ „		8. 1,6 „ = 0,016 „ „	
4. 0,8 „ = 0,008 „ „		9. 1,8 „ = 0,018 „ „	
5. 1,0 „ = 0,010 „ „		10. 2,0 „ = 0,020 „ „	

Diese 10 Lösungen von bekanntem Gehalt werden einzeln in dem oben beschriebenen Apparat mit gleichen Röhren der Elektrolyse unterworfen. Die Röhren mit den Arsenspiegeln erhalten eine Etikette mit dem zugehörigen Arsengehalt und werden zum Vergleichen aufbewahrt.

Bestimmung von Selen neben Arsen nach J. F. Smith.[1])

Etwa 200 g feinst gemahlener Koks werden in einer Porzellankasserole mit genügend Wasser zu einer Paste angerieben und mit ca. 200 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung wird auf einem Wasserbade erhitzt und alle 5 Minuten 0,5 g Kaliumchlorat — etwa 1 Stunde lang — hinzugegeben.

Dann wird die Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen, der Rückstand wieder wie oben mit konz. HCl und $KClO_3$ behandelt, bis mit H_2S Fällbares nicht mehr herausgelöst werden kann.

Der Rückstand wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen, die Filtrate vereinigt und durch Eindampfen das gelöste Chlor entfernt, die Lösung mit reiner schwefliger Säure reduziert und der Überschuß fortgekocht.

Sodann kühlt man die Lösung bis 70° ab und leitet reinen Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag steht über Nacht warm und das Filtrat wird durch nochmaliges Einleiten auf etwa nicht Mitgefälltes geprüft. Dieser Niederschlag wird wiederholt mit Ammonsulfid digeriert, der Rückstand abfiltriert und ausgewaschen.

Aus der Lösung in Ammonsulfid werden die Sulfide durch HCl ausgefällt, abfiltriert ausgewaschen und bei ca. 100° getrocknet.

Die Filtrate werden eingedampft und die Fällung ev. wiederholt, sodann die trockenen Sulfide mit Zyankalium und Soda gemischt und die Mischung in ein Porzellanschiffchen gebracht.

Das Schiffchen wird nunmehr nach den Angaben von Fresenius und Babo (siehe weiter unten) behandelt und der entstandene Arsenspiegel mit den Normalvergleichsspiegeln zwecks Bestimmung des Arsengehaltes verglichen. Nach dem Abkühlen des Apparates wird der Inhalt des Schiffchens in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit HCl (Achtung! Abzug! Blausäure!) gesättigt und einige Zeit gekocht, der Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und mit einer frischen Mischung von Zyankalium und Soda reduziert. Das abgeschiedene Arsen wird wie oben bestimmt und dem dort gefundenen zugezählt.

Der Rückstand im Schiffchen wird darauf wieder in Wasser gelöst mit Salzsäure gesättigt und gekocht, der rote Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt, gewaschen und in heißer konz. Zyankaliumlösung gewaschen. Die Lösung wird, wenn nötig, filtriert und mit HCl gesättigt, dann 15 Minuten gekocht und einige Stunden stehen gelassen.

[1]) Journ. of the Soc. of Chem. Industry 1903, p. 201.

Der rote Niederschlag wird dann auf tariertem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet — wenig unter 100° — bis zum konstanten Gewicht über konz. Schwefelsäure und gewogen. Der Gehalt an Selen schwankt von sehr geringen Spuren bis zu 0,015%.

Es dürfen nur Reagenzien von höchster Reinheit verwendet werden und dann müssen durch einen voll durchgeführten blinden Versuch die verwendeten Glas- und Porzellangefäße geprüft werden.

Zur Behandlung der Schmelze geben Fresenius und Babo[1]) an: Werden arsenigsaure Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von 3 Teilen trockenem kohlensaurem Natron und 1 Teil Zyankalium zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen und je nach der Natur der Base auch diese reduziert, indem der Sauerstoff derselben einen Teil des Zyankaliums in zyansaures Kali verwandelt. Bei der Reduktion von Schwefelarsen bildet sich Rhodankalium. — Während sich bei der Reduktion der arsenigen Säure und des Dreifachschwefelarsens alles Arsen verflüchtigt und, wenn die Reduktion in geeignetem Apparate vorgenommen wurde, als Spiegel erhalten wird, bekommt man aus arsenigsauren Salzen nur dann Spiegel, wenn deren Basen entweder gar nicht oder nur zu solchen Arsenmetallen reduziert werden, welche in der Hitze ihr Arsen teilweise oder ganz verlieren. — Diese Methode, Arsenverbindungen mit Zyankalium zu reduzieren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultates, auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Arsen, und wegen der Reinlichkeit, mit welcher sie ausgeführt werden kann, ganz besonders hervorgehoben zu werden. Früher, als die Glasröhren noch arsenfrei waren, konnte man den Versuch in einer unten zu einer kleinen Kugel aufgeblasenen Glasröhre oder besser — unter Verwendung eines langsamen Kohlensäurestromes — direkt in einer zur langen Spitze ausgezogenen Glasröhre mit voller Sicherheit vornehmen; jetzt aber muß man, da fast alle im Handel vorkommenden Glasröhren Arsen enthalten[2]), die Reduktion in der Art vornehmen, daß das schmelzende Gemenge von Zyankalium und kohlensaurem Natron mit dem Glase nicht in Berührung kommt. Der von Fresenius und L. v. Babo angegebene Apparat erhält die in Fig. 40 abgebildete Gestalt. *a b* ist ein mit Marmorstücken und reiner verdünnter Salzsäure beschickter Kippscher Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure[3]), *c* eine Gaswaschflasche, welche zum Zwecke des Trocknens der Kohlensäure etwas reine konz. Schwefelsäure enthält.

[1]) Dr. C. R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen Analyse. Aufl. 1910, S. 239ff.

[2]) Vgl. W. Fresenius, Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen. Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 397.

[3]) Statt desselben kann natürlich auch jeder sonstige Kohlensäureentwicklungsapparat dienen, bei dem der Gasstrom mittels eines Hahnes genau reguliert werden kann.

d ist eine Röhre von bleifreiem, schwer schmelzbarem Glas, welche man aus einem geeigneten Stücke einer Glasröhre, wie solche bei der Elementaranalyse organischer Substanzen Verwendung finden, über dem Gasgebläse darstellt. Fig. 41 zeigt dieselbe in $^1/_2$ ihrer natürlichen Größe. Die Röhre muß so weit sein, daß das zur Aufnahme der zu er-

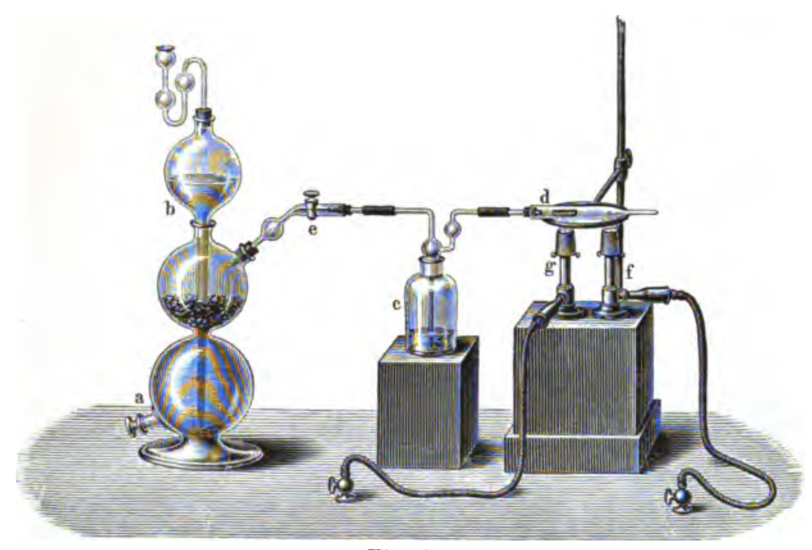


Fig. 40.

hitzenden Mischung bestimmte Porzellanschiffchen eben in dieselbe eingeschoben werden kann.

Wenn der Apparat zugerüstet und mit Kohlensäure gefüllt ist, reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduktion bestimmte völlig trockne Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz mit 12 Teilen eines ganz arsenfreien aus 3 Teilen kohlensaurem Natron und 1 Teil Zyankalium bestehenden, wohlgetrockneten Gemenges zusammen, bringt das Pulver in das Porzellanschiffchen und schiebt dieses in die Reduktionsröhre an die Stelle, welche Fig. 40 zeigt. Die Röhre verbindet man alsdann mit der Waschflasche, läßt durch Öffnen des Hahnes *e* einen mäßigen Kohlensäurestrom austreten und trocknet das Gemenge aufs sorgfältigste aus, indem man das Schiffchen und außerdem die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Lampe gelinde erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschwunden, so verlangsamt man den Gasstrom so, daß die einzelnen Blasen un-

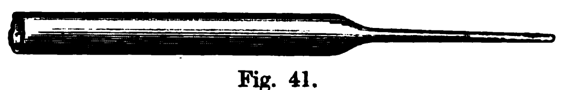


Fig. 41.

gefähr in Zwischenräumen von einer Sekunde durch die Schwefelsäure gehen und erhitzt dann das Ende des dicken Teiles der Röhre, da wo er anfängt enger zu werden, mit der Lampe *f* zum Glühen. Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit der Lampe *g* das Schiffchen zuerst mäßig, damit die schmelzende Masse nicht spritzt, später stark und andauernd, bis alles Arsen ausgetrieben ist. Sollte sich solches in dem weiteren Teile der Röhre angelegt haben, so erhitzt man auch diesen nach dem ausgezogenen Röhrenende fortschreitend. Das reduzierte Arsen findet sich dann fast in seiner ganzen Menge hinter dem durch die stets an ihrem Orte gebliebene Lampe *f* zum Glühen erhitzten Teile des Glasrohres als Metallspiegel, während ein kleiner Teil aus der Röhrenspitze entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man kann schließlich die Röhre an der Spitze zuschmelzen und den Spiegel durch Erhitzen von der Röhrenspitze nach dem dickeren Teile hin vorsichtig zusammentreiben, wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches Aussehen bekommt. Auf diesem Wege läßt sich noch aus $^{1}/_{100}$ mg arseniger Säure ein erkennbarer Arsenspiegel erhalten. Schwefelantimon oder andere Antimonverbindungen, auf gleiche Art behandelt, liefern keine Metallspiegel.

Zur Herstellung der Vergleichsspiegel verfährt man folgendermaßen:

Durch Auflösen von reiner arseniger Säure in Wasser mit Hilfe von Natriumkarbonat stellt man sich Lösungen her, we che in 1 ccm 0,1 und 0,01 mg arsenige Säure und die zehnfache Menge Natriumkarbonat enthalten. 0,1 g arsenige Säure und 1,0 g Natriumkarbonat zu 1000 ccm gelöst enthalten 0,1 mg As_2O_3 in 1 ccm. Von dieser Lösung 100 ccm gelöst zu 1000 ccm enthalten 0,01 mg As_2O_3 in 1 ccm.

Von dieser Lösung mißt man 0,2—2,0 ccm ab, verdampft sie am besten gleich in der Achatreibschale zur Trockne und verreibt sie mit der Zyankalium-Soda-Mischung. Das Gemisch füllt man in das Porzellanschiffchen und behandelt es wie oben. Die Glasröhren mit den Spiegeln werden mit dem zugehörigen As_2O_3 Gehalt, mit dem sie gewonnen wurden, versehen und zum Vergleichen aufbewahrt.

X. Physikalische Untersuchungsmethoden.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

1. Methode von Dr. Thörner.[1])

a) Wirkliches spezifisches Gewicht.

Das Volumenometer (Fig. 42) wird bis zur Marke 0 zum Ausfüllen der Poren mit einer rasch netzenden Flüssigkeit, wie Alkohol, Benzol oder Toluol, gefüllt, zur Vermeidung von Verdunstungen mit einem

[1]) Stahl und Eisen 1884.

Kork geschlossen und dann in einen mit Wasser von 15° C gefüllten Glaszylinder gestellt, damit alle Ablesungen möglichst bei 15° C erfolgen. Der Stand der Flüssigkeit im Volumenometer wird nun abgelesen. Hierauf wird durch einen weiteren Trichter eine abgewogene Menge (25 bis 50 g) Kokspulver langsam in das Volumenometer geschüttet, der Trichter durch schwaches Anklopfen von den noch hängengebliebenen Kokspartikelchen befreit und der mit dem Korkstopfen geschlossene Apparat einige Male sanft durchgeschüttelt, wodurch eine sofortige und vollständige Benetzung und Durchdringung des Kokspulvers durch die vorhandene Flüssigkeit erzielt wird. Nun stellt man den Apparat in den Kühlzylinder zurück, läßt einige Minuten absitzen, spült durch langsames Neigen die durch das Schütteln im oberen Teile des kalibrierten Glasrohres hängengebliebenen Kokspartikelchen zurück und liest, nachdem die Temperatur konstant geworden, den Stand der Flüssigkeit ab. Aus beiden Ablesungen ergibt sich das Volumen, das der porenfreie Koks, d. h. die Kokssubstanz einnimmt. Dividiert man nun das Gewicht des angewandten Kokspulvers in Gramm durch das so ermittelte Volumen in Kubikzentimetern, so erhält man das wirkliche spezifische Gewicht der Kokssubstanz. Z. B.:

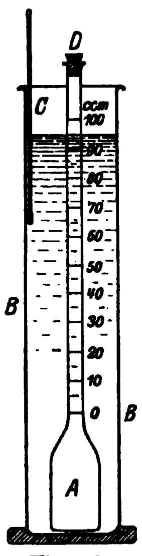


Fig. 42.

angewandt: 25 g Kokspulver,
gefunden: 13,9 ccm Volumen, folglich
wirkliches spezifisches Gewicht des Koks $= \frac{25,0}{13,9} = 1,80$.

b) Scheinbares spezifisches Gewicht.

Man wiegt Koksstückchen von ca. 10 mm Durchmesser und 25 bis 50 g Gewicht ab, übergießt sie in einem Becherglase zum Ausfüllen der Poren mit einer rasch netzenden Flüssigkeit, wie Alkohol, Benzol oder Toluol, erhitzt auf einem Wasserbade etwa 5 Minuten zum Kochen und stellt dann zum raschen Erkalten auf 15° C beiseite. Nach dem Erkalten auf 15° C schüttet man nunmehr die Koksstückchen in einen passenden Trichter, läßt einige Sekunden die überschüssige Flüssigkeit abtropfen und dann die Koksstückchen langsam in das geneigt gehaltene Volumenometer gleiten. Nach etwa 5 Minuten hat im Kühlzylinder Temperaturausgleichung stattgefunden. Man liest in der bekannten Weise den jetzigen Stand der Flüssigkeit im Volumenometer ab und erhält durch Abzug der vorletzten Ablesung direkt das Volumen, welches Koks und Poren einnehmen und hieraus berechnet sich das scheinbare spezifische Gewicht des Koks:

$$\frac{\text{Gewicht des angewendeten Koks} = 25,0\text{ g}}{\text{Gefundenes Volumen in ccm} = 28,75\text{ ccm}} = \text{spez. Gew. } 0,87.$$

2. Methode von Wüst und Ott.[1])

a) Wirkliches spezifisches Gewicht.

Man verwendet ein Pyknometer von etwa 30 ccm Fassungsraum, dessen Stopfen in eine feine Glasröhre mit Marke ausläuft. Auf diesem Röhrchen befindet sich erst der eigentliche Verschlußpfropfen. Bei dieser Pyknometerausführung wird es vermieden, daß ev. Kokspulver auf der Oberfläche der Flüssigkeit beim Eindrücken des Stopfens in das Pyknometer Verluste hervorruft.

Die Füllung des Pyknometers geschieht in der Weise, daß erst das vorher getrocknete Kokspulver eingewogen wird, etwa 1 g, und dann bis zur Hälfte Schwefelkohlenstoff zulaufen gelassen. Zur Entfernung etwa eingeschlossener Luft wird mit einem in eine feine Spitze ausgezogenem Glasstab kräftig umgerührt, dann der Stopfen aufgesetzt und durch den Hals desselben bis zur Marke Schwefelkohlenstoff aus einer Bürette zufließen gelassen. Das kleine Stöpfchen wird aufgesetzt und gewogen, nachdem schon vorher das Gewicht des ohne und des nur mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Pyknometers festgestellt ist. Das Pyknometer wird während des Versuchs zweckmäßig nicht mit der Hand angefaßt, sondern in einer Holzform transportiert.

Die Berechnung des spezifischen Gewichts des Kokspulvers gestaltet sich nun folgendermaßen:

Eigengewicht des Pyknometers $= G$.
Gewicht des Pyknometers + Schwefelkohlenstoff $= A$,
Gewicht des Schwefelkohlenstoffs $= A - G$.

Das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffs wird mit Hilfe eines Aräometers ermittelt. Nun wird das Kokspulver $= g$ Gramm gewogen und mit Schwefelkohlenstoff bis zur Marke aufgefüllt. Das Gewicht sei jetzt A_1, dann beträgt das Geischt des enthaltenen Schwefelkohlenstoffs $S = A_1 - G - g$, folglich das des durch den Koks verdrängten $S - S_1$ Gramm. Diese $(S - S_1)$ Gramm nehmen ein Volumen von $S - S_1$ ccm ein, das zugleich dem der eingewogenen Koksmenge entspricht. Aus $g : \frac{S - S_1}{s} = \frac{g \cdot s}{S - S_1}$ erhält man das spezifische Gewicht des Kokspulvers.

b) Scheinbares spezifisches Gewicht.

Benutzt wird ein gußeisernes Gefäß, das aus einem mit Boden versehenen Zylinder von $3^1/_2$ mm Wandstärke, 100 mm lichter Weite und 150 mm Höhe besteht, einen verstärkten, sauber abgehobelten und polierten Rand hat und Koksstücke bis zu 300 g Gewicht faßt. Das Gefäß wird zunächst vollständig mit Sand gefüllt, der aus einem Trichter von 150 mm oberer Weite und 10 mm Halsweite zufließt, und zwar

---

[1]) Ott, l. c.

befindet sich dabei das Ende des Trichterrohres 50 mm über dem Rand des Gußstopfens.

Die über den Rand des Gefäßes aufgehäufte Sandmenge wird mittels eines eisernen Lineals von rechteckigem Querschnitt, 5 auf 10 mm, mit gehobelten und polierten Flächen vorsichtig abgestrichen, und das Gefäß alsdann gewogen.

Wenn das Eigengewicht des Gefäßes $= G$ ist,
„ Volumen „ „ $= I$,
„ Gewicht des Gefäßes + Sand $= A$, so

beträgt das Alleingewicht des Sandes $S = A - G$ und sein spezifisches Gewicht $s = \frac{S}{I}$.

Nun wird in dasselbe Gefäß das zu untersuchende, vorher aber bei 120° getrocknete und gewogene Koksstück eingebracht und wieder glatt bis zum Rande gefüllt. Das Gesamtgewicht des Gefäßes sei jetzt A_1, das Gewicht des Koksstückes g, so wiegt die zugeflossene Sandmenge nun $A_1 - G - g = S_1$, ihr Volumen $V = \frac{S_1}{s}$.

Dieses vom Volumen I des Gefäßes abgezogen, ergibt dann den Inhalt des Koksstückes V_1, woraus sich dessen spezifisches Gewicht $s_1 = \frac{g}{V_1}$ ergibt.

Bei dieser Methode muß das spezifische Gewicht des Sandes von Zeit zu Zeit (z. B. nach je 30 Versuchen) neu bestimmt werden, weil trotz vorherigen Abbürstens der Koksstücke doch kleine Kokspartikelchen abgerieben werden, die sich dann mit dem Sande mischen und dessen spezifisches Gewicht herabsetzen.

3. Amerikanische Methode.[1])

a) Wirkliches spezifisches Gewicht.

Eine Probe von etwa 15 g trockener Kohle von Korngröße 4—5 mm wird in ein Pyknometer von 50 ccm Inhalt gefüllt und mit 30 ccm Wasser bedeckt. Man verwendet 5 g so fein gepulverten Koks, daß er durch ein Sieb mit 100 Maschen auf den Zoll geht. Durch Schütteln, Aufstoßen und vorsichtiges Kochen entfernt man die groben Luftblasen. Nach dem Erkalten paßt man mit einem Gummistopfen einen Schwanzhahn in den Hals des Pyknometers, an dessen grader Bohrung man eine gut funktionierende Wasserstrahlpumpe saugen läßt. Es wird so die in den Poren eingeschlossene Luft leicht und sicher entfernt. Hat das Vakuum so lange eingewirkt, daß keine Gasblasen mehr aufsteigen, so läßt man durch die Schwanzbohrung des Hahnes vorsichtig Luft ein-

[1]) Stanton and Fieldner, Technical Paper 8, Bureau of Mines. Washington 1912, p. 17.

treten, wo durch das Wasser in die luftfreien Poren eindringt. Läßt man wieder das Vakuum einwirken, wird weiter Luft aus den Poren austreten. Dieses Verfahren führt schneller zum Ziele, als wenn man ohne Unterbrechung das Vakuum stundenlang einwirken läßt. Gerade bei Koks haften die letzten Luftteile sehr fest.

Wenn alle Luft entfernt ist, wird das Pyknometer aufgefüllt, durch Einstellen in Wasser auf 15° abgekühlt und sorgfältig abgetrocknet.

Es muß festgestellt werden:

W = Gewicht der Kohle oder des Koks.

W_1 = Gewicht des Pyknometers + Gewicht des Wassers + Gewicht der Kohle oder des Koks bei 15°,

P = Gewicht des Pyknometers mit Wasser von 15°.

Es ergibt sich dann das wirkliche spezifische Gewicht d nach der Gleichung: $d = \frac{W}{W - W_1 + P}$.

b) Scheinbares spezifisches Gewicht[1]).

Diese Bestimmung gibt mit Sicherheit nur gute Resultate bei Verwendung einer größeren Menge Koks, mindestens 500 g von 3—5 cm Korngröße. Es findet dazu eine Senkwage von nebenstehenden Abmessungen Verwendung (vgl. Fig. 43).

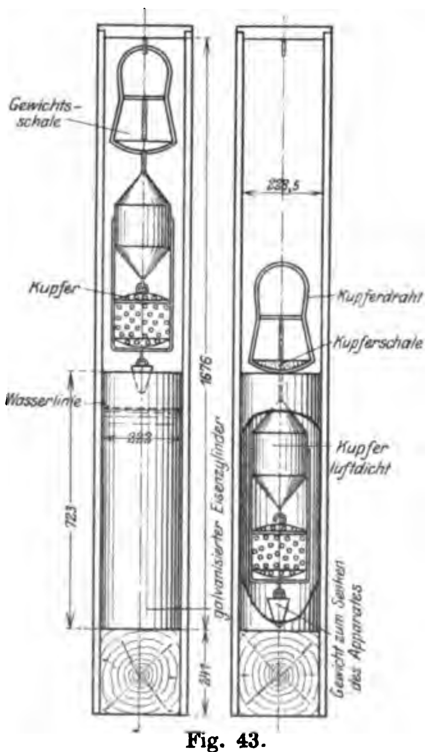


Fig. 43.

Die obere Wagschale wird mit Gewichten belastet, bis die Senkwage bis zu einer Marke zwischen der Schale und dem Schwimmer einsinkt. Das erforderliche Gewicht wird notiert. Die Gewichte werden entfernt und etwa 500 g Koks von der oben angegebenen Stückgröße auf die Wagschale gebracht. Es werden noch so viel Gewichte aufgestellt, bis die Senkwage wieder bis zur Marke einsinkt. Die Differenz zwischen den vorher und jetzt gebrauchten Gewichten gibt das Gewicht des verwendeten Koks an.

Der Koks wird dann sorgfältig in den Siebkorb unter dem Schwimmer gebracht und auf die obere Wagschale so viel Gewichte aufgelegt, daß die Senkwage bis zur Marke sinkt.

[1]) Stanton and Fieldner, l. c., p. 18.

Die Differenz zwischen dem zum Einspielen ohne Koks erforderlichen Gewicht und dem zuletzt gefundenen Gewicht mit Koks im Korb ergibt das Gewicht des Koks im Wasser.

Wenn x das Gewicht des Koks bedeutet und y das Gewicht der Probe im Wasser, dann ist das scheinbare spezifische Gewicht $= \frac{x - y}{x}$.

Berechnung des Volumens von Kokssubstanz und Porenraum.

Hat man das scheinbare und das wirkliche spezifische Gewicht, so kann man den Raum, den Kokssubstanz und Poren einnehmen, wie folgt berechnen:

$$100 \cdot \frac{\text{scheinbares spezifisches Gewicht}}{\text{wirkliches spezifisches Gewicht}} = \text{Vol.-Proz. Kokssubstanz},$$

$$100 - \frac{100 \cdot \text{scheinbares spezifisches Gewicht}}{\text{wirkliches spezifisches Gewicht}} = \text{Vol.-Proz. Porenraum}$$

(auch „Porosität“ genannt).

Bestimmung der Druckfestigkeit.

a) Mittels Kokswürfel.

Die Herstellung der Kokswürfel geschieht in der Weise, daß man aus einem normalen Koksstück mit einer Eisensäge eine größere Anzahl von etwas über 1 cm Seitenlänge herausschneidet, die dann mit einer breiten Feile oder auf einer Schmirgelscheibe auf 1 cm genau nachgeschliffen werden. Zum Messen der Würfel dient eine Schublehre mit Mikrometerschraube.

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit bedient man sich des nachstehenden Apparates (von H. Flottmann & Co. in Herne).

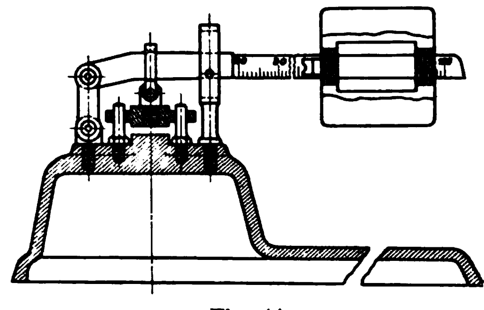


Fig. 44.

Der Apparat zeigt gemäß Fig. 44 (siehe „Kokschemie“, I. Auflage, S. 83) einen Hebelarm, der eine vertikale Übertragung aufweist, die in einer Druckfläche endigt. Zwischen diese Druckfläche und die Druckunterlage legt man den zu untersuchenden Kokswürfel und stellt dann das auf dem graduierten Hebelarm verschiebbare Gewicht G auf die Zahl 80 (kg) ein, indem man den Hebelarm hochhebt und langsam heruntergleiten läßt. Hält nun der Kokswürfel diesen Druck von 80 kg aus, so schiebt man das Gewicht G langsam den Hebelarm entlang unter Vermeidung jeder ruckweisen Be-

wegung, welch letztere sonst ein vorzeitiges Zerdrücken des Kokswürfels hervorrufen würde. Sobald der Kokswürfel zerdrückt wird, liest man die Druckfestigkeitsziffer an dem graduierten Hebelarm ab.

Statt des vorstehend beschriebenen Apparates kann man auch eine Losenhausensche Biegemaschine benutzen.

b) Mittels Kokszylinder. Methode von Wüst und Ott[1]).

Zu der Festigkeitsprüfung werden Zylinder benutzt, die aus einem vorher entsprechend zubehauenen Koksstück mittels Hohlbohrers ausgebohrt wurden. Als Durchmesser werden 1,6 cm vorgeschlagen entsprechend einem Querschnitt von 2 qcm. (Die Druckfestigkeiten bei verschiedenen Querschnitten sind nicht gleich, so verhalten sich Zylinder zu Würfel = 1 : 0,91.) Der Bohrer besteht zweckmäßig aus einem 2 mm starken Stahlrohr, das aus einem Rundstab ausgebohrt wird und am Ende zehn durch Ausfeilen hergestellte Zähne aufweist. Zur Abführung des ausgebohrten Kokspulvers sind auf der Innen- und Außenseite des Bohrers je sechs Rinnen von etwa 30 mm Länge eingefeilt. Um außerdem das Klemmen des Bohrers im Koksstück zu verhindern, muß er innen und außen je in 10 mm Abstand von den Zähnen unterdreht sein.

Das Ausbohren geschieht auf einer Drehbank. Die Zylinder werden auf etwas über 20 mm Länge ausgebohrt, alsdann in eine nur wenige Bruchteile eines Millimeters größere Hülse von 20 mm Tiefe gesteckt und bis auf den gehärteten Rand der Hülse glatt und horizontal abgefeilt. Dann wird der Zylinder umgedreht und mit der glatten Endfläche in eine 16 mm tiefe Hülse gesteckt und dann das andere Ende glatt zugefeilt.

Zum Zerdrücken der Zylinder dient ein Apparat, ähnlich dem in Fig. 44, nur mit dem Unterschiede, daß am Ende des Hebels statt des Schiebegewichtes eine Wagschale angeordnet ist, auf die zur Belastung die erforderlichen Gewichte bzw. eine Blechbüchse mit Bleischrot gestellt wird.

Bestimmung der Sturzfestigkeit von Koks.

a) Westfälische Methode[2]).

Man nimmt etwa 20 normal große und möglichst trockene ganze Koksstücke von je einem Koksbrande, legt sie auf eine Koksgabel und wirft sie in eine reine Kokskarre, nachdem man vorher das Gewicht der Koksstücke auf einer guten Dezimalwage festgestellt hat. Darauf kippt man den gewogenen Koks unter Einhaltung der gewöhnlichen Verladeverhältnisse z. B. 2,5 m von der Verladebühne der betreffenden Kokerei in einen leeren und sauberen Eisenwaggon. Alle durch das Verladen in

---

[1]) Vgl. Ott, l. c.

[2]) Vgl. Berthold, Probenahme von Koks, Kohlen und Briketts.

die Kokskarre, sowie durch das Verladen in den Eisenbahnwagen entstandenen Bruchstücke, deren längste Durchmesser unter 90 mm liegen, liest man heraus und wiegt sie, desgleichen den entstandenen Kleinkoks, sowie Koksgrus. Alle Bruchstücke über 90 mm bilden den Grobkoks.

Beispiel: 57,5 kg ungetrockneter Grobkoks ergaben 2 kg Kleinkoks; in Prozenten ausgedrückt, ergibt dies:

$$\frac{2,0 \cdot 100}{57,5} \cdot 100 = 3,4\,\%.$$

Je nasser der Koks ist, desto höher stellt sich der Prozentsatz an Kleinkoks und Koksgrus.

b) Amerikanische Methode.

Hierzu dient ein Behälter, der mindestens 50 kg Koks faßt und dessen Boden 1,85 m über einer gußeisernen Platte angeordnet ist. Der Boden wird durch Klapptüren gebildet, welche beim Öffnen in den Angeln ausschwingen können, so daß der freie Fall des Koks nicht gehindert wird. Die gußeiserne Platte ist mit umlaufenden Leisten zu versehen, damit kein Koks verloren geht. Mittels einer Koksgabel werden ohne Auswahl annähernd 25 kg Koks von dem Wagen in den Behälter gebracht, alsdann wird das ganze Material viermal hintereinander auf die gußeiserne Platte gestürzt, wobei zu beachten ist, daß jedesmal Bruchkoks und Staub mit den großen Stücken zusammen in den Behälter zurückgebracht werden. Nach dem vierten Male wird das Probegut auf ein wagerecht angeordnetes Sieb von 50 mm quadratisch lichter Weite Maschenweite geschüttet. Das Sieb soll nur einmal geschüttelt werden, auch darf nicht versucht werden, die kleinen Koksstücke besonders durch das Sieb zu drücken. Der auf dem Sieb bleibende Koks wird gewogen und danach der Prozentsatz an Koksklein bestimmt[1]).

Bestimmung der Zerreiblichkeit des Koks.

a) Breslauer Methode.

Man bringt in einer Trommel[2]) von 1 m Durchmesser und 50 cm Länge ca. 50 kg Koks und dreht die Trommel vier Minuten bei 25 Touren in der Minute und läßt dann die Koksprobe durch Siebe von 100, 80, 40, 25 und 10 mm Maschenweite gehen.

1.	Außergewöhnlich	harter	Koks	behält	90%	auf dem 40-mm-Maschensieb
2.	Sehr	harter	,,	,,	85	
3.		harter	,,	,,	80	
4.	Hinreichend	harter	,,	,,	75	
5.		weicher	,,	,,	darunter	

[1]) In Amerika sind 5% dieses Kokskleins erlaubt, was darüber, wird nach Abzug des Wassergehaltes abgezogen bzw. anders berechnet.

[2]) Zu beziehen von Jaeger und Daevers, Breslau.

Ad 1. Außergewöhnlich harter Koks behält auf dem 40-mm-Sieb = 90%, und zwar

auf dem 100-mm-Sieb	= 45	= 90	
„ „ 800- „ „	= 20		
„ „ 40- „ „	= 25		
„ „ 25- „ „	= 3	= 10	
„ „ 10- „ „	= 7		
		100%	

Ad 2. Sehr harter Koks hat auf dem 40-mm-Sieb = 85%, und zwar

auf dem 100-mm-Sieb	= 40	= 85	
„ „ 80- „ „	= 20		
„ „ 40- „ „	= 25		
„ „ 25- „ „	= 5	= 15	
„ „ 10- „ „	= 10		
		100%	

Ad 3. Harter Koks hat auf dem 40-mm-Sieb = 75%, und zwar

auf dem 100-mm-Sieb	= 35	= 80%	
„ „ 80- „ „	= 20		
„ „ 40- „ „	= 25		
„ „ 25- „ „	= 10	= 20	
„ „ 10- „ „	= 10		
		100%	

Ad 4. Hinreichend harter Koks auf dem 40-mm-Sieb = 70%, und zwar

auf dem 100-mm-Sieb	= 30	= 75	
„ „ 80- „ „	= 20		
„ „ 40- „ „	= 25		
„ „ 25- „ „	= 15	= 25	
„ „ 10- „ „	= 10		
		100%	

b) Französische Methode.

Zur Verwendung gelangt eine kleine Kugelmühle[1]) von 550 mm Durchmesser und 150 mm Breite, welche im Innern eine bestimmte Anzahl Stahlkugeln enthält. Etwa 6 kg Koks in Form von 30—40 Stücken werden in die Kugelmühle gebracht und 15 Minuten bei einer Tourenzahl von 35—40 pro Minute dem Einfluß der Stahlkugeln in der drehenden Kugelmühle ausgesetzt. Nach dem Stillsetzen des Apparates gelangt der Koks in einen rechteckigen Kasten (60 × 25 × 45), und

[1]) Von L. Carton, Tournai, Belgien.

zwar durch ein Sieb von 19 × 19 mm Maschenweite. Der Prozentsatz Kleinkoks, der durch dieses Sieb geht, bildet dann den relativen Maßstab für die Zerreiblichkeit des Koks.

Gehen 15% hindurch, so gilt der Koks als sehr hart,
bei 20% als hart,
„ 30% als hinreichend hart,
„ 40% als weich,
„ 50% als sehr weich.

Mit Rücksicht auf das geringe Versuchsquantum dürfte diese Methode nicht so zutreffende Resultate erbringen, als die Breslauer Methode.

Anhang.

Bestimmung der Koksausbeute.

Zur Bestimmung der Koksausbeute verwendet man zweckmäßig nicht getrocknete, sondern lufttrockene Kohle mit ca. 1% Feuchtigkeit, weil erstere während des Abwiegens Wasser anziehen würde. Steinkohle nimmt übrigens bei 100° auch etwas Sauerstoff aus der Luft in ihre Substanz auf (vgl. S. 65).

1. Die Mucksche Probe.

Man erhitzt 1 g der feingepulverten Kohle in einem nicht zu kleinen, mindestens 3 cm hohen, vorher gewogenen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, läßt erkalten und wägt. Der ganze Versuch ist in wenigen Minuten beendigt, dabei aber folgendes wohl zu beachten:

1. Die angegebene Flammenhöhe darf wohl überschritten, aber nicht geringer gewählt werden.

2. Der Platintiegel muß von guter Oberflächenbeschaffenheit sein und während der Erhitzung von einem Dreieck aus dünnem Drahte getragen werden.

3. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Brennermündung der Lampe entfernt stehen.

Manche stark blähenden Kohlen neigen leicht zur Verpuffung; man wendet daher zur Vermeidung von Fehlern nur $^1/_2$ g an.

Als Dreieck benutzt man zweckmäßig ein solches aus 2 mm starkem Nickeldraht, nicht ein solches mit Pfeifenröhren überzogen, da diese Wärme absorbiert und die Entfaltung der Flamme stören.

2. Die Bochumer Probe (Blähprobe).

Die Tiegel (mittelgroß, von 22—35 mm aufwärts) mit den Proben werden mit übergreifenden Deckeln versehen, die in ihrer Mitte eine Öffnung von 2 mm Durchmesser besitzen. Das Erhitzen der bedeckten Tiegel nebst Inhalt erfolgt so, daß der Tiegelboden bei einer totalen Flammenhöhe von 18 cm sich ungefähr 6 cm über der Brennerröhre, der Tiegel selbst also sich in der obern Oxydationszone der Flamme befindet. Man hört mit dem Erhitzen der Probe auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels kein Flämmchen mehr zeigt.

3. Die amerikanische Probe.[1])

1 g der frischen, ungetrockneten, gepulverten Kohle wird in einen 20—30 g wiegenden, mit gutschließendem Deckel versehenen gut polierten Platintiegel gegeben. Das Ganze wird in der vollen Flamme eines Bunsenbrenners, die frei brennend 20 cm hoch sein soll, an einem zugfreien Orte 7 Minuten lang erhitzt, wobei der Tiegel durch ein Platindreieck getragen wird, und sein Boden sich 6—8 cm über der Brennermündung befindet. Von der Oberseite des Tiegeldeckels soll ein allenfalls entstehender Beschlag abbrennen; die Innenseite soll mit Kohlenstoff bedeckt bleiben. Der Gewichtsverlust der Probe, nach Abzug ihrer Feuchtigkeit, gibt ihren Gehalt an flüchtigen Bestandteilen an.

4. Die Lessingsche Probe.[2])

Hierzu verwendet man ein Rohr aus durchsichtigem Quarzglas, dessen Formgebung und Maße Fig. 45 zeigt. Dieses Rohr enthält einen eingeschliffenen Fortsatz zur Aufnahme des Dickteers und vermeidet — im Gegensatz zu der von Lessing ursprünglich angegebenen Quarzrohrausführung — das Ansetzen von Teer in dem zu wägenden Teile dadurch, daß der Schliff in seiner ganzen Länge und damit auch der untere Teil des Dickteerrohres vom Feuer berührt wird. Als Dichtungsmaterial für den Schliff benutzt man feinst gepulverten Graphit, der nicht nur im Feuer gasdicht hält, sondern auch nach dem Abkühlen ein leichtes Lösen der Schliffläche ermöglicht. Das Dickteerrohr wird durch einfaches Ausglühen in einer Gas- oder elektrischen Muffel vom abgeschiedenen Teer gereinigt. Glaswolle oder Asbestfüllung für das Teerrohr erübrigt sich; die Füllung würde auch ein umständlicheres Reinigungsverfahren nötig machen, weil Glas und Asbest Quarz angreifen. Das dünne eingeschmolzene Röhrchen dient zum Ausspülen des Rohres mit CO_2, wenn das Gas gewonnen und untersucht werden soll. Handelt es sich nur um die Bestimmung der Koks-

[1]) Stanton and Fieldner, l. c.
[2]) Oskar Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, II, S. 1325.

ausbeute, so wird dies Röhrchen oben mit etwas Watte, Kitt oder Kork verschlossen, es würde sonst ein Luftwechsel während des Abkühlens und dadurch Abbrand entstehen.

Die Maßangabe der feuerberührten Teile spielt eine sehr wichtige Rolle, da von der Größe dieser Fläche die Menge des aus den Teerdämpfen und den Gasen abgeschiedenen mit zu wiegenden Kohlenstoffs abhängt. Das untere Rohr weiter zu verkürzen, dürfte sich nicht empfehlen, da sich die Kokskuchen häufig bis zu 7 cm Länge aufblähen. Die trichterförmige Erweiterung des Rohres ist für die Herstellung des Schliffes erforderlich und erleichtert gleichzeitig das Einfüllen der Kohle. Zum Erhitzen des Rohres dient ein senkrecht angeordneter, in der Höhe verschiebbarer Röhrenofen von Heraeus mit 30 mm Weite und 300 mm Länge des Heizrohres, der mit Gleichstrom von 220 Volt und 8 Amp. eine Temperatur von 1200° C erreicht und gleichmäßig beibehält. Die Lötstelle des Thermoelementes befindet sich im Heizrohr des Ofens in der Höhe der zu verkokenden Kohle. Das Destillationsrohr wird an den seitlichen Röhren in senkrechter Lage freipendelnd auf zwei am Gestell des Röhrenofens parallel angeordneten Winkeleisen in darin vorgesehenen Schlitzen aufgehängt und dann der auf 1200° C erhitzte Ofen gehoben. Das Rohr tritt so in den heißen Ofenraum hinein. Das Heizrohr des Ofens ist mit einer starken festgelegten Asbestscheibe bedeckt, welche eine Öffnung aufweist, deren Durchmesser dem des Destillationsrohres oberhalb des Schliffes entspricht. Durch diese Platte wird das Röhrchen zentriert und der Zutritt kalter Außenluft in das Heizrohr vermieden.

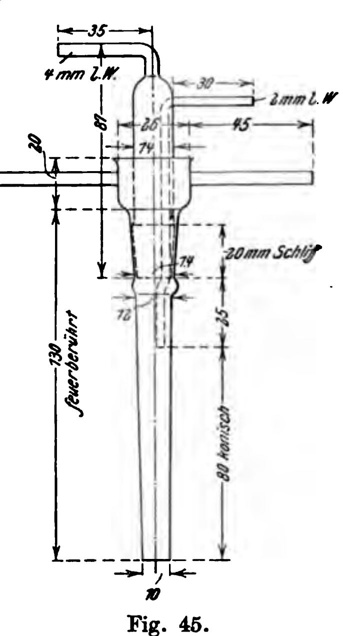
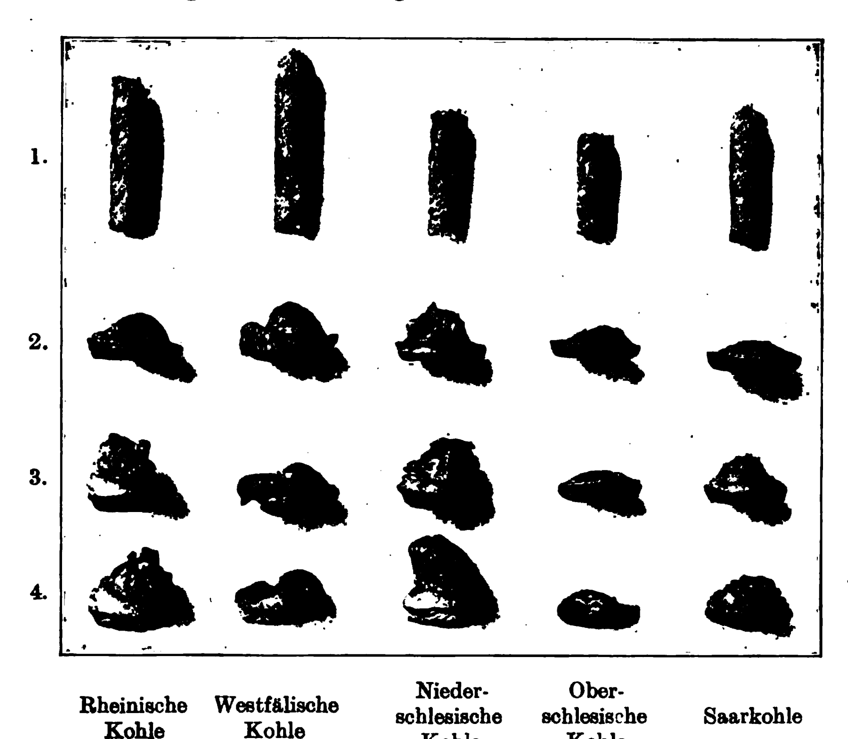


Fig. 45.

Die Bestimmung der Koksausbeute geschieht in folgender Weise: Den Ofen regelt man so, daß er gleichbleibend eine Temperatur von 1200° C aufweist. Der Schliff des Teerrohres wird mit Graphit eingepulvert, der Graphit durch Drehen des Teerrohres verteilt und ein Überschuß sorgfältig abgeklopft. Der untere Teil des Apparates wird an einem geeignet gebogenen Draht aufgehängt und gewogen. Auf einem gläsernen Wägeschiffchen wiegt man nun 1,0020 g der feingepulverten Kohle ab. Das Schiffchen wird in das Destillationsrohr entleert und das Rohr mit Kohle gewogen; es wird 0,9996 bis

1,0004 g Kohle enthalten, wenn das Wägeschiffchen nicht mit einem Pinsel oder einer Federfahne ausgewischt wurde. Die so notwendige kleinere Korrektur ist weniger unangenehm als das Auswischen der genau abgewogenen Menge aus dem Schiffchen, was wegen des leichten Verstäubens der feingepulverten Kohle auch nur mit Mühe und mit großem Zeitaufwande quantitativ durchzuführen ist. Das Röhrchen wird nun einige Male leicht aufgestoßen, damit an den Wänden haften



1. Verfahren nach Lessing. — 2. Verfahren nach Muck. — 3. Bochumer Verfahren. — 4. Amerikanisches Verfahren.

Fig. 46.

gebliebene Kohleteilchen nach unten fallen und die Kohle sich gleichmäßig und dicht lagert, das Teerohr eingeschoben und das Ganze in der oben angegebenen Weise über dem heißen Ofen aufgehängt. Dann hebt man den Asbestdeckel des Ofens ab, verstärkt den Strom um etwa 0,5 Amp. und hebt den Ofen, wodurch das Destillationsrohr in den heißen Ofenraum gelangt. Nach etwa 2 Minuten stellt man die Stromstärke auf den normalen Betrag zurück, und nach genau 7 Minuten — vom Heben des Ofens ab gerechnet — senkt man den Ofen

wieder und deckt ihn ab. Das Rohr wird abgenommen und in dem Porzellanring eines Filtriergestells zum Erkalten aufgehängt. Nach dem völligen Erkalten nimmt man sodann das Teerrohr ab und wiegt das Destillationsrohr zurück. Die am Teerrohr hängenden, durch Dissoziation abgeschiedenen Graphitteilchen werden nicht mitgewogen. Durch das Einbringen des kalten Rohres sinkt die Temperatur des Ofenraumes bis auf etwa 600° C. Sie steigt dann zunächst schnell bis auf etwa 1000° C und dann langsamer, bis sie am Ende der zweiten Minute sich wieder 1200° C nähert. Die Gasentwicklung beginnt sofort, wenn die Temperatur wieder von 600° an steigt. Die Entgasung ist meist nach $1^1/_2$, spätestens nach 2 Minuten beendet. Auf diese Weise sind z. B. die in der Tabelle mit „nach Lessing" bezeichneten Koksausbeuten unter Verwendung desselben Rohres und desselben Ofens erhalten.

Koksausbeute.

Herkunft der Kohle	Nach Muck %	Bochumer Verfahren %	Amerikanisches Verfahren %	Nach Lessing %
RheinischeKohle .	77,76	76,89	75,81	75,78
Westfälische „	76,89	76,04	75,23	75,11
Niederschles. „	68,68	68,25	65,98	66,84
Oberschles. „	63,10	62,26	59,78	61,49
Saarkohle . . .	66,52	65,45	64,07	65,19

Bei einem Vergleich der Verkokungsergebnisse der verschiedenen Verfahren findet sich bei dem Lessingschen zwischen den einzelnen Ergebnissen verhältnismäßig ein größerer Unterschied als bei den anderen Verfahren, doch dürfte dies die Verwendbarkeit des Lessingschen Verfahrens zur Bestimmung der Koksausbeute und der Verkokungsfähigkeit der Steinkohle für die Praxis nicht beeinflussen. Fig. 46 vergleicht die Koksausbeuten der fünf untersuchten Kohlen nach den vier genannten Verfahren.

5. Bestimmung der Koksausbeute nach Finkener.[1]

Etwa 4 g der feingepulverten Kohle werden in einem geräumigen Rosetiegel (Inhalt 40—50 ccm, Durchmesser des Bodens 20 mm, Höhe 50 mm, oberer Durchmesser 50 mm) abgewogen. Man leitet zunächst mindestens 10 Minuten lang zur Verdrängung der Luft Wasserstoff hindurch, wärmt hierauf etwa 2 Minuten mit kleiner Flamme an und vergrößert diese dann allmählich, während gleichzeitig der Tiegel von zwei Seiten mit fächelnder Flamme erhitzt wird. Wenn die gelbe Flamme der destillierenden Gase verschwindet, wird der Tiegel an den Seiten

[1]) Glückauf 1908, S. 1327 (Prof. Hinrichsen und Dipl.-Ing. Taczak).

stark erhitzt, um etwa gebildeten Ansatz noch flüchtiger Stoffe wegzuglühen. Über einem Dreibrenner führt man die Verkokung innerhalb weiterer 10 Minuten zu Ende. Sodann läßt man im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Die Werte sind im allgemeinen etwas höher als die nach den übrigen Verfahren erhaltenen. Von den für jede Tiegelprobe in Betracht kommenden beiden Fehlerquellen der unvollkommenen Entgasung und teilweisen Verbrennung der Kohle kann der ersteren durch Anwendung genügend hoher Temperaturen vorgebeugt werden. Durch das Arbeiten im Wasserstoffstrom, also in einer Atmosphäre, die jede Oxydation ausschließt, wird auch die teilweise Verbrennung der Kohle ausgeschaltet. Man muß demnach annehmen, daß die nach dem Wasserstoffverfahren ermittelten Ergebnisse die theoretisch sichersten Werte zur Ermittlung der Koksausbeute darstellen. An Stelle von Wasserstoff können auch andere indifferente Gase, z. B. Stickstoff, Verwendung finden.

Wird von dem in Prozenten ausgedrückten Wert für Koksausbeute der Gehalt an Asche abgezogen, so erhält man als Rest den fixen oder festen Kohlenstoff.

Die Umrechnung der Koksausbeute auf aschenfreie Kohle geschieht nach der Formel

$$C' = \frac{(C-A)\cdot 100}{100-A},$$

wobei C' = Koksausbeute der aschenfreien Substanz,
C = „ „ aschenhaltigen „
A = Aschengehalt der Kohle ist.

Bestimmung der Koksausbeute nicht schmelzender Kohlen.

Da Kohlen, welche nicht schmelzen, durch die rasche Gasentbindung leicht Teilchen der losen pulverigen Kohlensubstanz mitreißen (kenntlich am Funkensprühen der Flamme), so hilft man sich durch Mischen mit einer bestimmten Menge Backkohle, deren Koksausbeute man kennt und berechnet dann daraus die Koksausbeute der ungemischten Probesubstanz wie folgt:

Es seien a Teile der Kohle I mit der Koksausbeute c mit b Teilen der Kohle II gemischt, deren Koksausbeute x gesucht wird. Das Gemisch zeigt die Ausbeute d; dann ist

$$\frac{a\cdot c + b\cdot x}{a+b} = d$$

oder

$$x = d + \frac{a}{b}(d-c).$$

Bestimmung der Backfähigkeit der Steinkohle.[1])

Zur Bestimmung derselben empfiehlt L. Campredon, der feingepulverten Kohle reinen, trocknen, feinkörnigen Sand beizumischen und das Maximalgewicht an Sand, mit welchem die Kohle noch zu backen vermag, zu bestimmen. Das Gewicht der Kohle wird als Einheit angenommen und die Backfähigkeit durch das Gewicht des Sandes ausgedrückt. Die Backfähigkeit ist gleich Null für sämtliche Kohlen, welche beim Verkoken feines Pulver ergeben und erreicht die Zahl 17 für die besten Kokskohlen und 20 für Pech.

Diese Methode eignet sich jedoch nicht für Kohlen mit hohem Aschengehalt, weil hierbei eine mehr oder minder große Verschmelzung der Asche mit dem Sand eintreten und so eine stärkere Verkokungsfähigkeit erreicht werden kann.

J. T. Dunn[2]) ersetzt daher zur Vermeidung dieses Fehlens bei aschenreichen Kohlen den Sand als Verdünnungsmittel durch Anthrazit. Er zerreibt die Kohlen bis zu $^1/_2$ mm Korngröße, mischt sie mit wechselnden Mengen Anthrazit von $^1/_2$—1 mm Korngröße und verkokt dann 10 g jeder Mischung in der üblichen Weise. Als Maßstab für die Verkokungsfähigkeit der Kohle dient die Mischung, welche noch einen zusammenhängenden Koks liefert, der aber durch einen leichten Fingerdruck zu Pulver zerrieben werden kann.

---

[1]) Vgl. B. H. R. 1907, Nr. 13, S. 189.
[2]) The Gas World, 7. Juni 1913, S. 770.

Namenregister.

Sachregister.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig